THE DISTRIBUTION AND FATE OF MEXACARBATE IN A FOREST AQUATIC ECOSYSTEM

INFORMATION REPORT FPM-X-73

K.M.S. SUNDARAM, R. NOTT, S.B. HOLMES and N. BOYONOSKI

FOREST PEST MANAGEMENT INSTITUTE
CANADIAN FORESTRY SERVICE,
1219 QUEEN STREET EAST, BOX 490
SAULT STE. MARIE, ONTARIO; P6A 5M7

1986

© Minister of Supply and Services Canada, 1985

Catalogue No. Fo46-16/73E

ISSN: 0704-772X

ISBN: 0-662-14778-2

Additional copies of this publication are available from:

Liaison and Information Services
Forest Pest Management Institute
Canadian Forestry Service
Department of the Environment
P.O. Box 490
Sault Ste. Marie, Ontario
Canada, P6A 5M7

Cette publication est aussi disponible en français sous le titre *Distribution et devenir du méxacarbate dans un écosystème aquatique forestier.*

ABSTRACT

The distribution and persistence of aerially applied mexacarbate were studied in a New Brunswick aquatic forest environment after spraying twice at a dosage of 70 g A.I./ha using a fixed-wing aircraft. Average droplet density (drops/cm^2) and ground deposition (g A.I./ha) between the two applications differed considerably. The values for the first and second applications were respectively 1.7 and 0.73 and 5.2 and 2.0. But the average NMD (20 µm) and VMD (36 µm) for both applications were nearly the same. The maximum 1 h post spray concentrations of mexacarbate in the stream and pond waters were respectively 0.73 ppb and 18.74 ppb. Concentrations fell rapidly to below detection limits within 12 h in stream and within 3 d in pond water. Cattails *(Typha latifolia)*, manna grass *(Glyceria borealis)* and bog moss *(Sphagnum* sp.) collected from the pond contained peak 1-h post-spray concentrations of 720 ppb, 482 ppb and 81 ppb respectively. The concentration levels decreased rapidly and the average half-lives of the chemical in them were about 3.9, 8.5 and 2.0 h. Bog moss moss *(Fontinalis* sp.), watercress *(Nasturtium officinalis)*, buttercup *(Ranunculus a* and green alga *(Draparnaldia* sp.) sampled from the stream sites did not contain me levels of mexacarbate. Also, caged and wild tadpoles *(Rana clamitans melanota)* from the brook trout *(Salvenilus fontinalis)* (caged and wild), Atlantic salmon *(Salmo sala* and mayfly nymphs *(Ephemerella sp.)* collected from the stream did not contain material. Mexacarbate was not detected in stream and pond sediments. The deme products, 4-methylamino and 4-amino-3,5-xylyl methylcarbamates and the phenol, dimethylamino-3,5-xylenol as transformation products were frequently detected in water and in the aquatic plants which had accumulated the insecticide. The presence of these compounds showed that demethylation and hydrolytic routes are the major metabolic pathways for the dissipation of mexacarbate from these substrates.

RÉSUMÉ

La distribution et la persistance du méxacarbate one été étudiées dans un environnement forestier aquatique au Nouveau-Brunswick après deux arrosages à la dose de 70 g/ha d'ingrédient actif effectués à l'aide d'un avion. Une différence considérable a été obse les deux arrosages pour la densité moyenne des gouttelettes (gouttes/cm^2) et le dé (g/ha d'ingrédient actif). Les valeurs obtenues pour le premier et le deuxième ar sont respectivement de 1,7 et 0,73 et de 5,2 et 2,0. Cependant, les diamètres médian fonction du nombre (20µm) et du volume (36µm) pour les deux arrosages étaient pratiq les mêmes. Une heure après l'arrosage, les concentrations maximales de méxacarbate dans cours d'eau et l'étang s'élevaient respectivement à 0,73 et 18,74 parties par milliard. Les concentrations sont descendues rapidement au-dessous de la limite de détection, en moins de 12 h dans le cours d'eau et en moins de 3 jours dans l'étang. Les quenouilles *(Typha latifolia)*, les glycéries *(Glyceria borealis)* et les sphaignes *(Sphagnum* sp) recueillies dans l'étang une heure après l'arrosage présentaient des concentrations maximales de 720, 482 et 81 parties par milliard respectivement. Les concentrations ont diminué rapidement, et les périodes (demi-vies) moyennes du méxacarbate dans ces plantes ont été d'environ 3,9, 3,4 et 2,0 h. Dans le cours d'eau, les sphaignes, les fontinalis *(Fontinalis* sp.), les cressons *(Nasturtium officinalis)*, les renoncules *(Ranunculus aquatilis)* et les algues vertes *(Draparnaldia* sp.) qui ont été recueillis à divers endroits ne renfermaient pas de méxacarbate en concentrations mesurables. Il en est de même pour les têtards de grenouille *(Rana clamitans melanota)* en cage et libres qui se trouvaient dans l'étang ainsi que pour les ombles de fontaine *(Salvenilus fontinalis)* (en cage et libres), les saumons de l'Atlantique *(Salmo salar)* (libres) et les éphémères *(Ephemerella* sp.) qui ont été prélevés dans le cours

d'eau n'a pas décelé de méxacarbate dans les sédiments de l'étang et du cours d'eau. Certains produits de transformation du méxacarbate ont été décelés fréquemment dans l'eau et les plantes aquatiques où s'était accumulé l'insecticide; il s'agit de deux produits déméthylés, le méthylcarbamate de méthylamino-4 xylyle-3,5 et le méthylcarbamate d'amino-4 xylyle-3,5, ainsi que d'un phénol, le diméthylamino-4 xylénol-3,5. La présence de ces composés indique que la déméthylation et l'hydrolyse sont les deux principales voies métaboliques de transformation du méxacarbate dans ces plantes.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank Mr. E.G. Kettela of Maritimes Forestry Centre and Forest Protection Ltd., New Brunswick for the assistance provided in mexacarbate application. We also wish to acknowledge the help given by Dr. K. Lewis and Mr. W. Dean of Union Carbide during field sampling. Dr. A. Sundaram at this Institute provided the spread factor data for the tank mix and part of the results comprised in Table 6. We also wish to thank Union Carbide for the generous financial support provided for this research project.

TABLE OF CONTENTS

	Page
ABSTRACT	(i)
RÉSUMÉ	(ii)
ACKNOWLEDGEMENTS	
INTRODUCTION	1
MATERIALS AND METHODS	2
Site description	2
Stream studies	
Pond studies	
Criteria for site and sample selections	
Physical and chemical characteristics of the pond and stream	
Mexacarbate tank mix	
Aerial application	
Ground spray deposit assessment	
Sampling procedures	5
Water	
Sediment	
Aquatic plants	
Aquatic insects	7
Fish samples	7
Tadpoles	7

TABLE OF CONTENTS (concl'd)

Page

Analytical procedures 8

Water 8

Sediment 8

Aquatic plants 8

Aquatic animals 8

Glass plate rinses from collection units 9

Kromekote cards 9

Gas-liquid chromatographic analysis 9

Recovery levels and detection limits 9

Thin-layer chromatographic studies 10

RESULTS AND DISCUSSION 10

Spray deposits and drop size spectra 10

Mexacarbate concentration in stream and pond waters 16

Stream and pond sediments 17

Mexacarbate residues in aquatic plants 17

Mexacarbate residues in aquatic animals 19

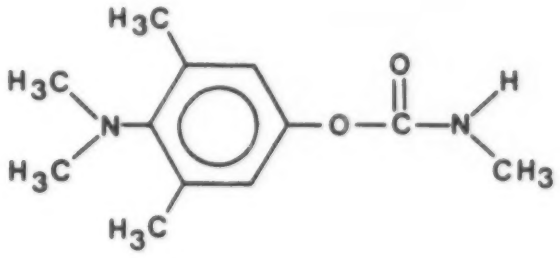
Metabolic fate of mexacarate in aquatic substrates 19

CONCLUSIONS 21

REFERENCES 21

INTRODUCTION

Mexacarbate is the ISO (International Standardization Organization) common name for 4-dimethylamino-3,5-xylyl methylcarbamate (IUPAC).



Mexacarbate was first introduced by the Dow Chemical Company in 1961 under the code number "Dowco 139", trade mark ZECTRAN® (Martin and Worthing 1974). It is currently marketed by Union Carbide Agricultural Products Company, Inc. in the form of an emulsifiable concentrate UCZF-19 with an active ingredient (A.I.) content of 21.2% (wt/v).

Numerous field tests of mexacarbate conducted against the eastern spruce budworm, *Choristoneura fumiferana* (Clemens), a widely distributed and destructive defoliator of spruce-fir forests in Canada, have shown that the chemical is quick acting and toxic to the insect pest (Prebble 1975; Schmitt *et al.* 1984). The other desired characteristics of the chemical are its acceptable acute oral toxicity (LD_{50} for rats, mice, guinea-pigs and dogs: 15-63 mg/kg) (Wiswesser 1976) and low sub-acute and dermal toxicity to mammals (no effect level: rat 100-300 ppm; dog 300-600 ppm, skin-rat LD_{50} 1500 mg/kg) (Spencer 1973; Martin and Worthing 1974; Fairchild 1977). The insecticide is nonpersistent and is degraded rapidly by sunlight and biological systems (Crosby *et al.* 1965; Silk and Unger 1973; Spencer 1973; Benezet and Matsumura 1974; Sundaram *et al.* 1985a). In addition, the spray treatments showed that the [illegible] cal had a high degree of sel[illegible] budworm with negligible direc[illegible]

various nontarget species and other resource values (USDA 1971; Haugen 1972; Dimond *et al.* 1972). Because of these desirable properties, the chemical is being field tested extensively at present in Canada as a prospective insecticide for the suppression of spruce budworm. Before the mexacarbate formulation UCZF-19 can be registered for operational use against the spruce budworm, it must first be field tested and thoroughly assessed for its environmental s[illegible] data generated must meet the re[illegible] ments of the Pest Control Produc[illegible] federal regulatory law, administere[illegible] Agriculture Canada, which ensures the safe use of pesticides.

In 1984, a broad research program was launched by the Forest Pest Management Institute (FPMI), Canadian Forestry Service in Sault Ste. Marie, Ontario. Its goal was to generate sufficient data on the efficacy of the chemical to the budworm, [illegible] ence and fate in various ter[illegible] aquatic forestry substrates an[illegible] tial adverse effects on nontarge[illegible] and other resource values. The environmen[illegible] al chemical studies conducted in 1984 after

a single application of the chemical, each time at 70 g A.I./ha at an interval of 5 d, showed that the chemical had very little persistence in various terrestrial components of the forest environment (Sundaram and Nott 1985). A similar study was conducted in June 1985, in the Little Forks Stream area of Kent County (coordinates 46°28'21"N; 65°28'15"W) 46 km SW of Rexton in northeastern New Brunswick, and was designed specifically to determine the distribution, deposition, fate and impact of mexacarbate in aquatic components of a forest environment and to evaluate its safety. This paper describes the distribution and dissipation of mexacarbate residues in natural waters and in various aquatic flora and fauna after a double application of ZECTRAN formulation (UCZF-19) at 70 g A.I./ha. The results on impact will be published elsewhere.

MATERIALS AND METHODS

Site description

The 300 ha experimental spray block (Fig. 1) was located in Kent County in the northeastern part of New Brunswick, 46 km southwest of the village of Rexton. The spray area consisted of a mixed boreal forest type, predominantly rich in black spruce, *Picea mariana* (Mill.) B.S.P. and balsam fir, *Abies balsamea* (L.) Mill. occasionally interspersed with sections of trembling aspen, *Populus tremuloides* Michx., balsam poplar, *Populus balsamifera* L., cedar, *Thuja* L., white birch, *Betula papyrifera* Marsh., pin cherry, *Prunus pensylvanica* L.f., red maple *Acer rubrum* L. and speckled alder *Alnus rugosa* (Du Roi) Spreng *[Alnus incana* (L.) Moench]. The canopy cover throughout the block ranged from 15 to 75% with occasional clearcut areas containing wetland grasses, bracken and moss patches often intruded with stunted conifer species, alder and poplar bushes with little or no canopy cover. The mean canopy height of the block was 12 ± 2 m.

Stream studies

The east branch of the Little Forks Stream originates north of the spray block in the Richibucto River valley and flows in a southwest direction through the spray block (Fig. 1). Three sampling stations, SS 1 (upper), SS 2 (middle) and SS 3 (bottom) were established on portions of the stream flowing through the spray block. Within the study area and in the absence of rainfall the stream was 1-3 m wide, 10-50 cm deep and was characterized by small, fast-flowing riffle areas (SS 1) with rubble-gravel substrates divided by a large beaver pond (SS 2) with little current and sandy/silt substrates. The downstream sampling station (SS 3) was just outside the spray block where the current of water, after passing through a narrow culvert, was fast due to large volume and high gradient and contained numerous riffles. The streambed at this station was comprised of small to large pebbles with a few cobbles and gravel substrates interspersed with silt sections. Instream cover was abundant (especially at SS 1 and 2) consisting of fallen logs, brush piles, instream boulders and undercut banks. Undercut banks, beaver ponds and brush piles provided substantial cover for different types of aquatic flora and fauna. The stream contained viable populations of brook trout, *Salvelinus fontinalis* (Mitchill) and juvenile Atlantic salmon, *Salmo salar*. Alder bushes, poplar and cedar shrubs, black spruce, fir, and birch trees lined the banks of the stream and provided a varying canopy cover of about 75% at SS 1, 65% at SS 2 and 45% at SS 3.

A sampling area in the unsprayed west branch of the Little Forks Stream, about 4 km west of the spray block (Fig. 1), served as the control station and the samples were collected only from a single station. The stream had a low gradient compared to the experimental one with average deciduous/conifer mixed canopy and dense shoreline bracken.

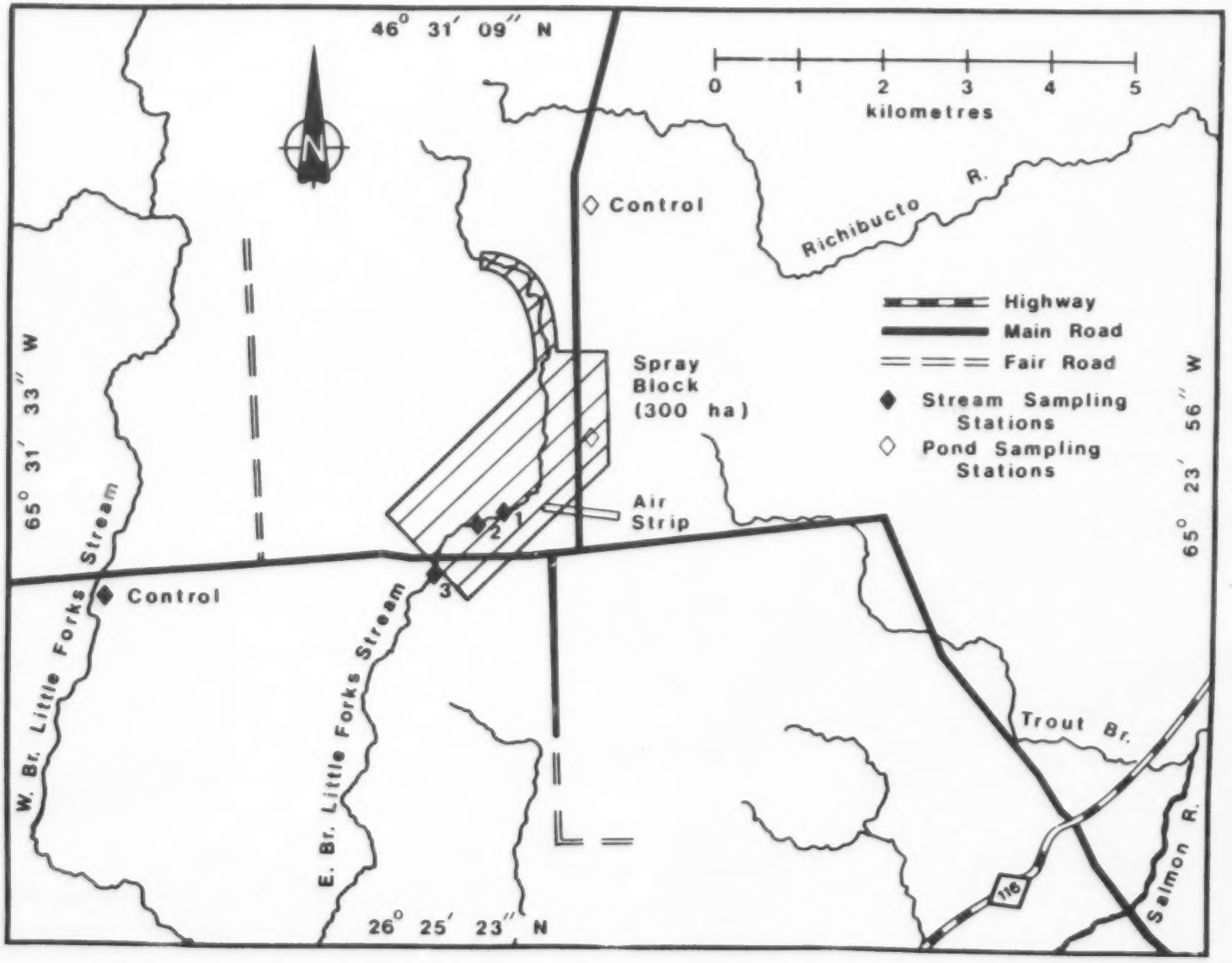


Figure 1.

Plot Location And Sampling Sites For Mexacar Study In N.B. - 1985

Pond studies

One well-exposed and centrally located pond (Fig. 1) with irregular shape, average surface area 200 m^2 and depth 0.5 m was chosen for studying the uptake, dissipation and fate of mexacarbate in the forest lentic system. The pond was surrounded by spruce, *Picea* A. Dietr., alder, *Alnus* sp., willow, *Salix.*, sp., birch, *Betula* sp., and aspen, *Populus* sp., shrubs and the shoreline was covered with bracken [sweet fern, *Comptonia perignina* (L.) Coulter], rasberry, *Rubus idaeus* (L.) shrubs and wetland grasses providing very little canopy cover to the water surface. The pond water was brownish and murky during the entire study period. The bottom consisted of sand and silt heavily littered with detritus and organic debris which provided substantial cover for the growth of different species of aquatic flora and fauna.

Criteria for site and sample selections

The pond and stream used in the present study were selected on the basis of sampling accessibility, scientific relevance according to the established objectives and apparent capability of supporting viable populations of aquatic flora and fauna. Other factors such as surrounding forest type, exposure levels in relation to canopy density and suitability for aerial application were also considered. Similarly the selection of substrates and organisms to study the uptake, persistence and fate was largely based on their importance, availability, vulnerability to sprayed material and existing analytical capability in the laboratory.

Physical and chemical characteristics of the pond and stream

Average stream discharge and velocity, sampling site mean width, depth, pond dimensions, stream and pond water chemistry (pH, temp, sp. conductance, alkalinity, hardness, turbidity, major ionic contents, etc.) were measured using standard methods and are recorded in Table 1.

Mexacarbate tank mix

The spray formulation used in the study consisted of (V%) Zectran UCZF-19 22, Triton® X-114 emulsifier (P-tert-octylphenoxy heptaethoxyethanol, a nonionic surfactant manufactured by Rohm and Haas Canada Inc., West Hill, Ontario) 3, water 74 and Rhodamine B (a tracer dye manufactured by Allied Chemicals, Morristown, New Jersey, USA) 1.

Aerial application

Aerial applications were conducted by Forest Protection Ltd. (FPL), the crown corporation responsible for budworm spraying in New Brunswick. Both applications were carried out by two Cessna 188 Ag-truck aircrafts, mounted with four Micronair® AU 3000 atomizers with blade angles set at 30°, flying 50 m swath intervals with a speed of 160 km/h at 20 m above the canopy. The dosage rate each time was 70 g A.I./ha in 1.5L. Spraying for the first application commenced at 0725 ADT on June 2 with the planes flying in a north-south direction progressing from east to west. The last pass was completed at 0745 ADT. The second application began at 0840 ADT on June 8 and was terminated at 0900 h. Spotter planes were used to ensure that spray lines were followed and that the streams and pond sampling sites received adequate coverage. Meteorological instruments (Mechanical Weather Station-model 1072 and Rainfall Collector and Rain Gauge-model 303 by Meteorology Research Inc., 464 Woodbury Road West, Altadena, Calif., 91001, USA) to record the weather conditions during the time of applications were positioned within the vicinity of sampling sites. Details of spray application parameters, relevant meteorological data gathered and the composition of spray mix are summarized in Table 2.

Table 1

Physical measurements of the sampling sites and water chemistry

Parameters	Stream		Pond
	SS 1	SS 3	
Site width (Av.) (m)	4.7	9.4	Area (Av.) 200 m^2
Site depth (Av.) (m)	0.2	0.16	Depth (Av.) 0.5 m
Velocity of water (Av.) (cm/s)	42.0	50.4	-
Discharge (Av.) (L/s)	600	830	-
Temp (Av.) (°C)	9.3	9.5	8.2
Turbidity (JTU)	-	0.9	26.8
pH	-	6.7	6.2
sp. conductance (μmhos/cm)	-	25.6	15.8
Alkalinity (mg/L $CaCO_3$)	-	9.7	5.6
Hardiness (mg/L $CaCO_3$)	-	-	11.22
SO_4^{2-} (mg/L)	-	5.38	3.53
Cl^- (mg/L)	-	<5	-
Total N (mL/L as N)	-	0.02	0.01
Cu^{++} (mg/L)	-	< 0.01	-
Fe^{++} (mg/L)	-	0.32	-
F^- (mg/L)	-	< 0.1	-
Mn^{++} (mg/L)	-	0.03	-
Zn^{++} (mg/L)	-	0.01	-
Pb^{++} (mg/L)	-	$< 2 \times 10^{-3}$	-
Al^{3+} (mg/L)	-	0.07	-

Ground spray deposit assessment

Folding aluminum plates known as collection units (Randall 1980), each containing two glass slides (7.5 cm x 5.0 cm) and a Kromekote® card (10 cm x 10 cm) mounted onto a 30 cm metal stand, were placed randomly on the banks of the pond and stream near the water surface 0.5 h prior to spray. Eighteen such units were placed in the clearings around the pond area (six at the water's edge and twelve on the open forest floor) and an equal number (six per site) along the stream banks. The collection units were useful (1) to determine the amount of A.I. deposited on the water surface and (2) to evaluate the droplet density (droplets/cm^2) and size spectra (NMD, VMD, D_{max}, etc.) of droplets. These units were collected 1 h after the spray application and tr[illegible] immediately to the field laborato[illegible] deposits on the glass plates were [illegible] washing them with 3 x 5 mL of [illegible] grade ethyl acetate. The elu[illegible] stored in tightly sealed amber co[illegible] tles at -20°C until analysis. Th[illegible] kote cards were stored under dark, dry conditions in slotted wooden boxes until evaluation of the size spectra of droplets.

Sampling procedures

Water, sediment and various types of aquatic flora and fauna were colle[illegible] the sampling sites in the control area prior to spraying to confir[illegible] sence of mexacarbate and to check fo[illegible] presence of naturally occurring compounds

TABLE 2

Weather conditions, aircraft parameters and formulation composition during the 1985 aquatic study in New Brunswick

Parameter	1st Application	2nd Application
Date of application	June 2	June 8
Time of application (ADT)	0725	0840
Windspeed (km/h) (Av.)	2.7	4.8
Wind direction	W	S-SW
Temp. (°C) (Av.)	13	13
R.H. (%)	90	80
Cloud cover	1/10	0/10
Precipitation	NIL	NIL
Spray block size (ha)	300	
Aircraft type	Two Cessna 188 AG trucks	
Atomizer units	Four Micronair AU3000	
Blade angle setting	30°	
Aircraft speed	160 km/h	
Spray height above canopy	20 m	
Swath width	50 m	
Dosage rate	2 x 70 g AI/ha	
Volume rate of application	1.5 L/ha	
Emission rate	18.3 L/min	
Composition of tank mix (V%)	Mexacarbate (tech.) 22	
	Triton X-114 3	
	Water 74	
	Rhodamine B dye 1	

which might interfere with the analysis of mexacarbate. Following spray application, post spray samples of water, sediment, aquatic flora and fauna were collected at 1, 3, 6, 12 h, 1, 2, 3 and 4 d and processed according to the set procedures discussed below.

Water

From each stream site, water was sampled by dipping a clean wide-mouthed open 1-L Teflon® bottle against the direction of stream flow to a depth of about 1 cm, without entraining the bottom sediment and organic debris. The surface water was allowed to flow in and when the bottle was about 95% full it was sealed tight with a Teflon screw cap, labelled and stored at 0°C in a cooler and shipped to the field laboratory for further storage at -20°C. Pond water was collected similarly from the mid-section of the pond without disturbing the bottom material and stored as described above.

Sediment:

Sediment samples were taken from the same locations as the water samples. Samples were taken by scooping bottom sediment to a depth of 1 cm, using a clean wide-mouthed amber colored glass jar of 0.5 L capacity fitted with a Teflon -lined screw cap. At each sampling site, the jar was gently lowered to the bottom, the lid was unscrewed and 1-cm of surface sediment was scooped by gently moving the jar around so that it became about half filled with sediment. The bottle was tightly sealed, brought to the surface and decanted to remove all the water. The samples were labelled, sealed, taken to the field laboratory in coolers at 0°C and kept frozen until analysis.

Aquatic plants:

From the pond, whole aquatic plant samples such as cattails *(Typha latifolia)*, manna grass *(Glyceria borealis)* and bog moss *(Sphagnum* sp.) were collected at intervals of time. The plant samples were rinsed with water to remove mud and other adhering debris. The adsorbed water was squeezed out. Each cattail and manna grass sample was clipped into two segments - one submerged under water and the other above the water. Each sample was then wrapped separately in aluminum foil, packed in labelled polyethylene bags, chilled immediately and transported to the field laboratory for storage at -20°C.

From the stream sites, bog moss *(Sphagnum* sp.), stream moss *(Fontinalis* sp.), green algae *(Draparnaldia* sp.), watercress *(Nasturtium officinalis)* and buttercup (a grass) *(Ranunculus aquatilis)* samples were collected at intervals of time. The dead tissues and other adhering organisms were removed and each individual sample which also included the submerged part was processed and stored as described above.

Aquatic insects:

Mayfly nymphs *(Ephemerella* sp.) were collected throughout the sampling period from randomly selected stones (approximately 15 cm in diameter) in the streambed sampling site. Debris and associated isms were removed, rinsed with water stored in clean stoppered bottles at -20°C until analysed.

Fish samples:

Indigenous populations of brook trout *(Salvelinus fontinalis)* and Atlantic salmon *(Salmo salar)* in the stream were sampled and taken out randomly with an electro-shocker and dip-net at each sampling period for residue analysis and were killed upon sampling. Four to six uniformly sized fish wt. 10 ± 5 g and mean length 8 ± each species contributed to a composite sample size at each sampling period. Each composite sample, after being rinsed with water, was wrapped in aluminum foil, packed in a polyethylene bag and chilled immediately. It was then transported to the field laboratory where it was stored at -20°C until analysis.

In addition to wild brook trout, about 45 hatchery reared trout fingerlings same dimensions as the wild ones in 3 cages (60 cm length, 60 cm width cm depth) with plywood top and bottom surrounded on other sides by 13 mm aluminum screening. At each sampling period, two fish were removed from each cage and pooled to form a composite sample for chemical analysis to determine the intake and degradation of mexacarbate. Prior to analysis, each sample was processed as described above.

Tadpoles:

Green frog tadpoles *(Rana clamitans melanota)*, which were indigenous and abundant in the pond, were also sampled by

scooping them with an insect net (0.2 mm mesh) at each sampling period. Roots, debris, mud, stones, etc. were removed. Each composite sample consisted of about fifteen tadpoles. They were rinsed with clean water and processed and stored as described for fish.

Analytical procedures

Water:

The water sample (approximately 0.9 L) from each site was divided into 3 equal parts. Each part was extracted twice with 100 mL of dichloromethane. All the organic extracts corresponding to a specific sample were pooled and dried by passing through a 3-cm diam. x 5-cm length column of granular anhydrous sodium sulfate to remove all traces of moisture. The extract was then flash evaporated gently at 30°C to dryness and the residue was taken in ethyl acetate for gas-liquid chromatographic (GLC) analysis without any further cleanup.

Sediment:

The thawed sediment samples were filtered under suction to remove excess water. Ten gram aliquots of each sediment in triplicate were separately extracted first for 5 min with 50 mL of ethyl acetate using Sorvall Omni-Mixers set at the speed level 4 (RPM 2500). The supernatant extract was filtered through a sintered glass (Pyrex®) Buchner funnel (i.d. 60 mm, 10-15 µm pore size) containing a 3-cm layer of anhydrous Na_2SO_4. The extraction was repeated once more using the same volume of extractant and filtered through the same funnel. The filter cake in the funnel was rinsed with 20 mL of ethyl acetate. The extracts of each sample were pooled, flash evaporated gently to dryness and the residues were taken in 30 mL of acetonitrile. The polar acetonitrile was partitioned twice, each time with 10 mL of hexane. The hexane layers were discarded and the acetonitrile layer was flash evaporated gently at 30°C to dryness. The residue was taken in 10 mL of ethyl acetate for column cleanup so that 1 mL of extract was equivalent to 1 g of sample.

For column cleanup, Pasteur pipets (Fisher 13-678-8) (14.5 cm x 0.8 cm i.d.) were packed from bottom to top with a glass wool plug, 1 cm of Na_2SO_4, 5 cm of neutral Al_2O_3 (Merck-Activity Stage I; supplier Canlab, Toronto, Ont.) and 1 cm of NA_2SO_4. The packed columns were prewashed with 10 mL of ethyl acetate. Aliquots of crude extracts equivalent to 1 g of substrate were transferred quantitatively to the microcolumns and eluted with 10 mL quantities of ethyl acetate. The eluates were collected and concentrated in a stream of dry N_2 (Meyer N-evap) and their volumes were adjusted volumetrically for GLC analysis.

Aquatic plants (cattails, manna grass, moss, algae, water-cress and buttercup):

Prior to blending, the excess water present in the thawed plants was removed by pressing them in folds of absorbent paper. Each sample was cut into small pieces with a pair of scissors and mixed well. Ten gram aliquots of the mixed sample were homogenized thrice in a Polytron® PT-20 at speed setting of 3.5 with 50 mL of ethyl acetate each time. The pooled extract of each sample was processed and cleaned as described under sediment.

Aquatic animals (fish, tadpoles and mayflies):

Each composite fish and tadpole sample was chopped separately into small pieces using a sharp knife and mixed thoroughly, after being thawed and dryed with paper towels. Ten gram aliquots in triplicate of cut up samples were used for homogenization and processed further as described under aquatic plants. The mayfly samples collect-

ed at each sampling time were about 1 g. Therefore duplicate analysis was not possible for this substrate. The extractant volume was adjusted because of reduced sample size to 20 mL instead of 50 mL. Apart from this, the details of the extraction and cleanup procedures were the same as discussed for aquatic plants.

Glass plate rinses from collection units:

The ethyl acetate rinses were concentrated using a rotary vacuum evaporator at 30°C. The volumes of the concentrates were adjusted and analyzed directly by GLC.

Droplet Spectra from Kromekote cards:

The Kromekote cards were read under magnification using a Zeiss Opton stereoscopic microscope. Each card was first scanned and then read in 1 cm^2 grids to achieve accurate droplet stains ranging in diameter from 200 µm to 5 µm. The number and size of the droplet stains were recorded and grouped according to their stain size. Stain diameters were converted to droplet diameters using the spread factor value determined in the laboratory with the tank mix (Rayner and Haliburton 1955). The droplet size spectrum was then calculated from the droplet diameters. Droplet densities (droplets/cm^2), number median and volume median diameters (NMD and VMD) and maximum (D_{max}) and minimum (D_{min}) diameters were then calculated using the procedure described by Sundaram *et al.* (1985b).

Gas-liquid chromatographic analysis

The mexacarbate residues present in the final extracts were analyzed by the Hewlett Packard HP 5710-A gas chromatograph equipped with an N/P selective detector. A 1.83 m x 2 mm i.d. Pyrex glass column containing 1.5% OV-17 + 1.95% OV-210 on 80-100 mesh Chromosorb W, HP was used. Carrier gas (He) and plasma gas (H_2 and air) flow rates (mL/min) were: He, 30; H_2, 4 and air, 70. The operating temperatures (°C) were: oven, 185; detector, 250 and injection port, 200. The retention time (RT, min) for the insecticide under these conditions was 5.45.

Detector response was calibrated daily with an analytical standard prepared in ethyl acetate. The cleaned up extracts of each sample were injected thrice and the average peak height was calculated. Quantification of the samples was based on a[illegible] peak heights of the external standar[illegible] was injected before and after the [illegible] The values recorded are the mean of [illegible] replicate measurements for each sample. [illegible] standard error (SE) in them was less than 10%.

Recovery levels and detection limits

For recovery, the prespray samples of water, sediment and cattails from the pond and bog moss, algae and brook trout from the stream were selected as examples to represent the entire spectrum of substr[illegible] studied. Aliquots of these samples, ex[illegible] water, were fortified separately in quadruplicate at 1.0, 0.1 and 0.01 ppm levels of mexacarbate. Water samples were fortified at ppb levels. All samples were extra[illegible] processed and analysed according [illegible] method described above. Each mean p[illegible] age with its standard deviation (Table [illegible] was derived from four replicates. The recoveries were quantitative (> 86%, range 103 to 86%) for the substrates at all [illegible] fortification levels indicating that [illegible] described method is effective and suitable for extracting mexacarbate from aquatic samples of forestry origin. These values were checked periodically during the study and were found to be consistent. Values reported in this paper have not been corrected for recoveries.

The GC detecton limit for the mexacarbate standard was 50 pg (10^{-12}g) and [illegible]

TABLE 3

Percent recovery of mexacarbate from various aquatic substrates after fortification

Substrate	Percent recovery ± SD (n = 4)		
	1.0 ppm	0.10 ppm	0.01 ppm
sediment (pond)	96 ± 5	94 ± 6	86 ± 9
cattails	102 ± 6	96 ± 5	94 ± 6
bog moss	98 ± 4	101 ± 7	92 ± 7
algae	96 ± 7	93 ± 8	90 ± 6
brook trout	101 ± 6	97 ± 5	93 ± 7
	1.0 ppb	0.10 ppb	0.01 ppb
Water (pond)	103 ± 5	97 ± 8	94 ± 9

limit for quantification (minimum detection limit, MDL) was fixed at 0.01 ppm for all the substrates except water. For water, the MDL was 0.01 ppb.

None of the prespray and control samples contained any mexacarbate and there was no evidence of co-extracted materials causing interference with the identification and quantification of the chemical.

Thin-layer chromatographic studies

The presence of mexacarbate and some of its common metabolites (Table 4) in the extracts was also studied by thin-layer chromatography (TLC) using the method described by Sundaram *et al.* (1980). In the TLC study, pre-coated high-performance (HP) silica gel plates containing a 250 nm fluorescent indicator (Baker HP-7011/4, 10 cm x 10 cm, 200 µm thickness) were used. The concentrated extracts were gently evaporated to dryness under vacuum and 20 µL aliquots of ethanolic solutions of the residues were spotted on the plate. The authentic pure samples (Table 4) acted as the reference standards. The R_f values and the actual TLC chromatogram obtained for the standards using the solvent system, ether:hexane:ethanol -77:20:3 (v/v%) are given respectively in Table 5 and Fig. 2.

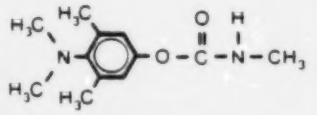
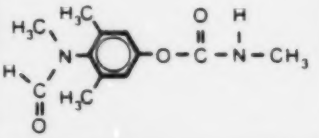
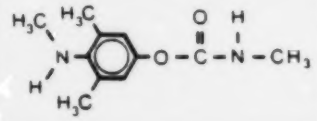
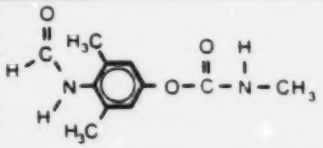
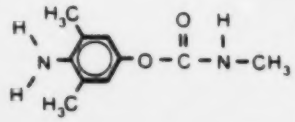
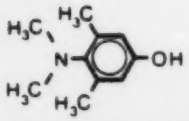
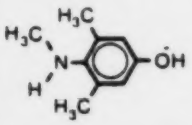
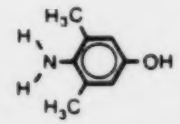
All solvents used in the study were pesticide grade. Anhydrous granular sodium sulfate was heated overnight at 260°C prior to use. Analytical standards of mexacarbate (>99.5%) and some of its metabolites listed in Table 4 were supplied by Union Carbide Agricultural Products Company, Inc. Laboratory sources of contamination were monitored by conducting periodic reagent blank checks. Contamination of apparatus, glassware, etc. was found to be negligible during the period of study.

RESULTS AND DISCUSSION

Spray deposits and droplet size spectra

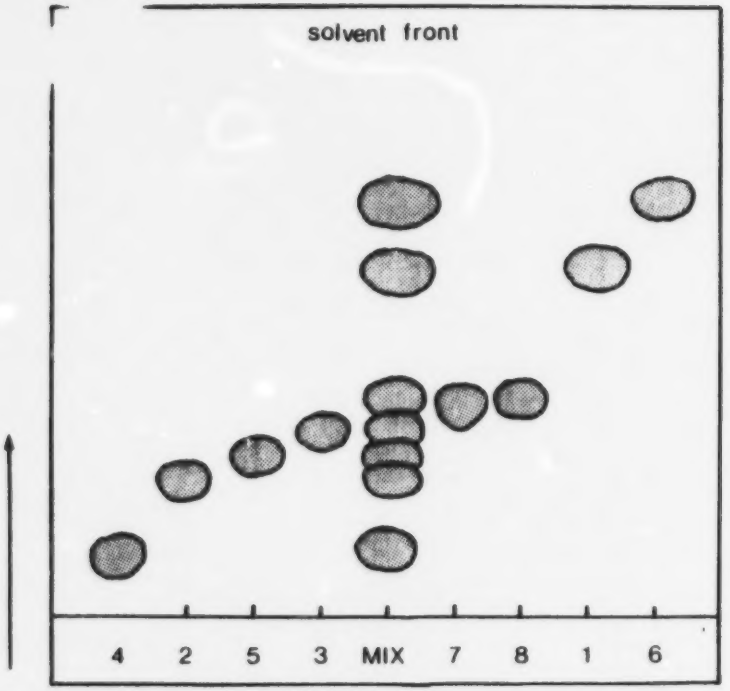
Table 6 gives the spray deposit and droplet size profiles observed for the two applications of mexacarbate formulation on 36 ground level Kromekote card-glass plate

Table 4 Mexacarbate and some of its common metabolites

No.	CHEMICAL STRUCTURE	NAME (IUPAC USAGE)	ABBR.
1		4-Dimethylamino-3,5-xylyl N-methylcarbamate	M
2		4-Methylformamido-3,5-xylyl N-methylcarbamate	MFM
3		4-Methylamino-3,5-xylyl N-methylcarbamate	MAM
4		4-Formamido-3,5-xylyl N-methylcarbamate	FAM
5		4-Amino-3,5-xylyl N-methylcarbamate	AM
6		4-Dimethylamino-3,5-xylenol	DMAX
7		4-Methylamino-3,5-xylenol	MAX
8		4-Amino-3,5-xylenol	AX

TLC OF MEXACARBATE AND ITS 7 METABOLITES

Figu: 2



SOLVENT SYSTEM – DIETHYL ETHER HEXANE EtOH
77 : 20 : 3

Table 5

No.	ABBR.	R_f VALUE
6	DMAX	O.78
1	M	O.65
8	AX	O.40
7	MAX	O.39
3	MAM	O.36
5	AM	O.31
2	MFM	O.26
4	FAM	O.12

collection units. Average deposit levels and droplet densities between the two applications differed significantly. Generally the first application gave on average a rather sparse droplet density (1.7 drops/cm^2, range 1.1 to 2.3 drops/cm^2) compared to the second application (5.2 droplets/cm^2, range 0.22 to 8.1 droplets/cm^2). Except the single low value of 0.22 droplets/cm^2 found at SS3, the droplet density values observed in the second application were about 3 times higher than the first application. Similar trends were also observed in the ground deposition levels and the percent A.I. deposited. From the data in Table 6, it is apparent that the observed droplet density variances were directly relatable to the ground deposition levels.

The amount of deposit found on glass plates in the first application varied from 0.56 g A.I./ha to 0.91 g A.I./ha ($\bar{x}$ = 0.73 g A.I./ha) whereas in the second application, the corresponding values were 0.34 g A.I./ha to 2.9 g A.I./ha ($\bar{x}$ = 2.0 g A.I./ha). Similar variations were also found in the percent of A.I. deposited on the forest floor. Generally the % of A.I. deposited was rather low. In the 1st application, the value obtained was 1% and for the second application it was 2.8%, nearly 3 times higher. As anticipated, a very low deposition level (0.34 g A.I./ha) was found at site SS3 in the second application, corresponding to its low droplet density (0.22), validating the direct relationship existing between the two parameters. The stream sampling site SS 3 (Fig. 1) was just outside the spray block and in all likelihood the spray pilot would have missed the swath during second application.

The deposit variance observed between spray applications in forestry spraying is not uncommon. In the 1984 spray application of mexacarbate emulsion, Sundaram and Nott (1985) found similar wide variations (0.31 g A.I./ha in the 1st application and 1.70 g A.I./ha in the 2nd application) between the 1st and 2nd applications. Wide variations were also observed in droplet densities (1.4 vs 5.3 droplets/cm^2). Such variations are usually attributable to micrometeorological conditions (temperature, atmospheric turbulence, wind, R.H. etc.) which existed during the time of spraying (Yates and Akesson 1973; Cramer and Boyle 1976). It would be impractical to fly the spray aircraft at an exact altitude, speed and angle of flight for each application because of differences in wind speed and direction, topographical changes (Hogan 1951). Although both spray applications were conducted under similar weather conditions (Table 2), it is likely that differences in wind speed (2.7 vs 4.8 km/h) and direction (W vs S-SW) and RH (90% vs 80%) may have caused differences in the deposition of mexacarbate on forest floor between the two applications.

Generally, deposit levels were very low in both applications ($\bar{x}$ = 0.73 g A.I./ha for the 1st and 2.0 g A.I./ha for the 2nd), which could be due to the high volatility of the aqueous formulation (Dennison and Wedding 1984). The formulation used in the present study generated spray droplets in the aerosol size category (< 50 µm) (the observed NMD in the present study is [illegible] µm), which are found to have low settling velocities with poor impaction efficiency on the collectors (Matthews, 1979). The observed average values of droplet size range, NMD and VMD for the 1st and 2nd applications were respectively 5-84 µm and 5-76 µm, 20 µm and 19 µm and 39 µm and 33 µm. Since variations in droplet sizes between the applications are low, the droplet spectra for them would be nearly the same. According to Matthews (1979), the lifetime for extinction of a 100 µm aqueous droplet in still air from release point was 57 s and its fall distance was only 8.5 m.

TABLE 6

Spray deposit data from aerial application of an emulsion formulation of mexacarbate at 70 g A.I./ha over an aquatic forest environment in New Brunswick in 1985

Parameters	Application and sampling site											
	1st Application						2nd Application					
	Open forest floor*	SS 1	SS 2	SS 3	Pond	Average	Open forest floor*	SS 1	SS 3	SS 3	Pond	Average
Droplet density (droplets/cm^2)	1.8	2.3	1.8	1.1	1.5	1.7	6.8	4.7	8.1	0.22	6.2	5.2
Droplet range (µm)	5-90	5-80	5-90	5-105	5-55	5-84	5-90	5-70	5-60	5-50	5-110	5-76
NMD (µm)	16	21	22	21	19	20	18	17	19	22	20	19
VMD (µm)	32	34	41	60	29	39	36	32	31	31	33	33
Ground deposit** (g AI/ha)	0.85	0.91	0.70	0.56	0.64	0.73	2.4	2.2	2.9	0.34	2.1	2.0
Percent AI deposited	1.2	1.3	1.0	0.80	0.91	1.0	3.4	3.1	4.1	0.49	3.0	2.8

*Near pond area.

**Determined by GLC from glass plate eluates.

TABLE 7

Mexacarbate concentration (ppb) in stream and pond waters following its experimental aerial application at 70 g A.I./ha over a New Brunswick forest area in 1985

Time after spraying	Application and sampling site							
	1st Application				2nd Application			
	SS 1	SS 2	SS 3	Pond	SS 1	SS 2	SS 3	Pond
Prespray	N.D.*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1 h	0.17	0.15	0.23	1.40	0.73	0.55	0.42	18.74
3 h	0.04	0.05	0.03	0.35	0.11	0.10	0.14	2.98
6 h	N.D.	N.D.	N.D.	0.18	0.03	T	0.03	0.75
12 h	N.D.	N.D.	N.D.	T**	N.D.	N.D.	N.D.	0.21
1 d	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.12
2 d	N.A.+	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.A.	N.A.	0.03
3 d	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	T
4 d	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.

*N.D. - Not detectable, detection limit = 0.01 ppb
**T - Traces, 0.01 to 0.02 ppb
+N.A. - Not analyzed

TABLE 8

Concentrations of mexacarbate (ppb-wet weight) in some aquatic plants collected from stream and pond following its aerial application at 70 g A.I./ha over a forest area in New Brunswick in 1985

	1st Application						2nd Application					
	Cattails[a] (Pond)		Manna grass[b] (pond)		Bog-moss[c]		Cattails (pond)		Manna grass (pond)		Bog moss	
Time after spraying	Top	Bottom	Top	Bottom	Pond	Stream (SS 2)	Top	Bottom	Top	Bottom	Pond	Stream (SS 2)
Prespray	N.D.[d]	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1 h	543	N.D.	384	16	T[e]	N.D.	720	N.D.	482	29	81	N.D.
3 h	139	N.D.	316	N.D.	T	N.D.	489	N.D.	416	20	21	N.D.
6 h	92	N.D.	220	N.D.	N.D.	N.D.	326	N.D.	328	12	N.D.	N.D.
12 h	62	N.D.	111	N.D.	N.D.	N.D.	205	N.D.	198	T	N.D.	N.D.
1 d	34	N.D.	61	N.D.	N.D.	N.D.	94	N.D.	117	N.D.	N.D.	N.D.
2 d	20	N.D.	29	N.D.	N.D.	N.D.	46	N.A.	47	N.D.	N.D.	N.D.
3 d	N.D.	N.A.[f]	18	N.A.	N.A.	N.A.	25	N.A.	22	N.A.	N.A.	N.A.
4 d	N.D.	N.A.	N.D.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	T	N.A.	N.A.	N.A.

[a] Cattails *(Typha latifolia)*
[b] Manna grass *(Glyceria borealis)*
[c] Bog moss *(sphagnum* sp.)

[d] N.D. - Not detectable; detection limit = 5.0 ppb (wet wt.)
[e] T - Traces, 5.0 - 9.9 ppb (wet wt.)
[f] N.A. - Not analysed.

Thus the rapid evaporation of the spray droplet was responsible for the lower deposit levels found on the glass plates. The average droplet densities found on Kromekote cards and the mean deposit levels measured on glass plates showed good correlation ($r = 0.984$).

Mexacarbate concentration in stream and pond waters

The concentrations (ppb) of mexacarbate present in the top 1 cm of water collected at different intervals of time from the 3 stream sampling sites and from the pond following the double application of mexacarbate are given in Table 7. It is apparent from the data that the first application gave lower initial concentration levels of the chemical in water (stream sites: range 0.15-0.23 ppb; pond 1.4 ppb) than the second application (stream sites: range 0.42-0.73 ppb; pond 18.74 ppb). This is in agreement with the low droplet density and deposition levels found on the collection units from all the sampling sites during the first application.

The maximum concentration of 0.73 ppb was found at station SS 1 in the stream 1 h after spraying. Although SS 3 was not sprayed directly and had the lowest droplet density (0.22 droplets/cm^2), the 1 h residue level was rather high (0.42 ppb). This could be due to the mobility of the surface layer of mexacarbate downstream from sites SS 1 and SS 2 during the 1 h sampling interval, thus increasing the concentration. Because of the high discharge level observed around the site SS 3 (Table 1), good mixing of the chemical could have occurred during its flow from upstream.

The concentrations of mexacarbate found in stream waters after both spray applications were generally very low and dissipated quickly within 12 h from all the 3 sites. The estimated half-life was only about 1.8 h. The loss of the chemical could have been primarily through dispersion and dilution. Other processes such as photolysis (Crosby *et al.* 1965), volatilization, hydr[illegible] (Roberts *et al.* 1978) and sorptio[illegible] ticulate matter could have playe[illegible] roles. Although the solubility of mexacarbate in water is low, rapid dispersion of its emulsion to a water body is anticipated because of the presence of hydrophilic Triton X-114 emulsifier. We can also expect that appreciable water tu[illegible] observed at SS 1 and SS 3 will en[illegible] attenuation and mixing processes. Th[illegible] flow at SS 2 was rather slow but deep, consequently, because of rapid surface to subsurface mixing, there was no noticeable difference in residue levels among the three sites.

In pond waters, the peak 1 h postspray concentrations of mexacarbate found following the 1st and 2nd spray applications were respectively 1.40 ppb and 18.74 ppb. The average droplet densities found on Kromekote cards and the mean deposit levels measured on glass plates located near the pond, correlated with the residue data obtained. On both occasions, the concentrations fell rapidly. In the 1st applica[illegible] the residue levels disappeared w[illegible] whereas in the 2nd, detectable [illegible] mained up to 3 d because of a hig[illegible] concentration (18.74 ppb). From the [illegible] tration-time profile, the approximate [illegible] life of mexacarbate in pond water was [illegible] to be 2.0 h

Experiments at this laboratory and elsewhere (Hosler, Jr. 1974; Matthews and Faust 1977; Roberts *et al.* 1978) indicated that mexacarbate is degraded in water. Photodecomposition of the material (Crosby *et al.* 1965; Silk and Unger 1973) in the pond water was unlikely because of poor light transmission due to its murky nature. It is known that microbial organisms, *Pseudomonas* sp. and *Trichoderma viride*

forest soils readily degrade mexacarbate (Benezet and Matsumura 1974). The chemical was also adsorbed onto suspended particles in water (Matthews and Faust 1981). In view of these findings, we venture to speculate that the dissipation of the chemical from pond waters was primarily due to microbial and chemical actions and sorption to particulate matter. Volatilization and dilution could have played minor roles.

Stream and pond sediments

Analysis of postspray samples of sediment collected from all the four sampling sites after both applications, did not show any residue of mexacarbate at the detection limit of 0.01 µg/g of wet sediment. The apparent absence of mexacarbate from the sediment samples is probably due to the extremely low initial surface concentrations found in stream and pond waters, which were respectively 0.0127 µg/cm^2 and 0.0137 µg/cm^2 (average of both applications). In stream water, the residue level was lost rapidly by dilution and by other physicochemical processes as it flowed downstream before reaching the sediment matrix. Similarly, to reach the sediment layer in the bottom of the pond, the chemical had to diffuse through a 0.5 m water column. During that interval, we can normally expect that the low levels of A.I. present would have been diluted and degraded completely.

Mexacarbate residues in aquatic plants

Among the plants sampled from stream and pond, only cattails *(Typha latifolia)*, manna grass *(Glyceria borealis)*, and bog moss *(Sphagnum* sp.) contained detectable levels (0.01 µg/g-wet weight) of mexacarbate (Table 8). Others, such as watercress *(Nasturtium officinalis)*, buttercup *(Ranunculus aquatilis)*, green alga *(Draparnaldia* sp.) and moss *(Fontinalis* sp.) did not act as sinks for the chemical probably because of the little interaction between the substrate and the chemical or the nonavailability of the latter.

Of the plants sampled from both stream and pond, the bog moss *(Sphagnum* sp.) was the only one common to both. Uptake of the chemical by the pond bog moss to a maximum initial concentration of 81 ppb occurred only in the second application, but the residue was lost within 6 h (Table 8). Stream samples did not accumulate the chemical.

The upper part of the cattail plants sampled during the spray program contained broad leaves only. No flowering spikes or pollen were present. Because of its posture, geometry and exposure, the top portion above the water surface acted as a good receptacle for the direct deposition of spray droplets. The initial 1 h peak concentration in the first and second applications were respectively 543 ppb and 720 ppb. The submerged part did not reveal any accumulated residues. In both instances, the concentration fell rapidly below the detection limit (0.01 ppm wet weight) within 3 d in the first application and within 4 d in the second application. The rapid loss may be the result of volatilization from the exposed leaf surface as reported previously from conifer tissue (Sundaram and Nott, 1985) or to biochemical and photolytic degradation. The average half-life of the chemical in cattails from the concentration-time profiles was about 3.9 h.

The other aquatic plant sampled from the pond as an indicator species for mexacarbate uptake was manna grass. The plants were in clusters with ribbonlike leaves and leafy stems standing just above the water surface forming dense meadows. From the data in Table 8, it is apparent that the floating leafy meadows acted as good receptors for spray droplets. The peak concentrations found in the sub-

strate on wet weight basis at both first and second applications were respectively 384 ppb and 482 ppb. The residue decreased gradually compared to cattail and was reduced to trace levels (<10 ppb) on the 4th day of sampling. The half-life found from the concentration *vs* time plot was 8.5 h, which is twice as long as in the cattail (3.9 h). Although the times are very short, these findings indicate that the chemical has a tendency to persist in manna grass more than in the other plants studied thus indicating that this aquatic plant could act as a microsink for the insecticide. The subsurface plant samples contained detectable levels at 1 h in the first application and measurable amounts up to 6 h in the second application with an estimated half-life of 3.4 h. The results suggest that mexacarbate has a tendency to partition from pond water to the plant substrate and accumulate in it. Such a phenomenon has been reported recently for fenitrothion by Eidt *et al.* (1984).

Mexacarbate residues in aquatic animals

The aquatic animals sampled from the stream were indigenous fish species such as Atlantic salmon *(Salmo salar)* (wild) and brook trout *(Salvelinus fontinalis)* (wild and caged) and mayfly nymphs *(Emphemerella* sp.). Caged and wild tadpoles *(Rana clamitans melanota)* were collected from the pond. On analysis, it was surprising to find that none of these samples contained any detectable levels (>10 ppb, fresh wt.) of mexacarbate. It may be due to the nature of the substrates wherein little absorption of the chemical took place or paucity of the chemical in the surrounding medium for partitioning sufficiently into the sample matrices.

Metabolic fate of mexacarbate in aquatic substrates

Rigorous TLC studies were carried out using the cleaned-up ethanolic concentrates of the following:

Pond water: 1 and 3 h samples of 2nd application.

Cattails (top portion): 1 and 3 h samples of both applications.

Manna grass (top portion): 1 and 3 h samples of both applications

Bog moss (pond): 1 h sample of second application

Other samples which did not contain the active material were also tested sporadically but no positive results were obtained. The identities of mexacarbate (M) its 4-methylamino (MAM) and 4-amino (AM) (its presence was inconsistent) analogues and the hydrolytic product 4-dimethylamino-3,5-xylenol (DMAX) were confirmed in the pond water, cattails, manna grass and bog moss. Possible degradation routes of mexacarbate in these substrates with the co-chromatographic R_f values obtained for the parent compound and its degradation products which agreed with the values of authentic compounds (Table 5) are represented in Fig. 3. Similar degradation products were also reported by others for a variety of other substrates (Abdel-Wahab and Casida 1967; Meikle 1973; Roberts *et al.* 1978; Sundaram *et al.* 1985a). From the data reported herein, the disappearance of mexacarbate in the aquatic substrates appears to involve N-demethylation of the 4-dimethylamino group as well as the hydrolysis of the carbamate ester bond. A similar sequence of degradations has been postulated by Meikle (1973), Roberts *et al.* (1978) and Sundaram *et al.* (1985a) for other substrates. The rapid disappearance of the

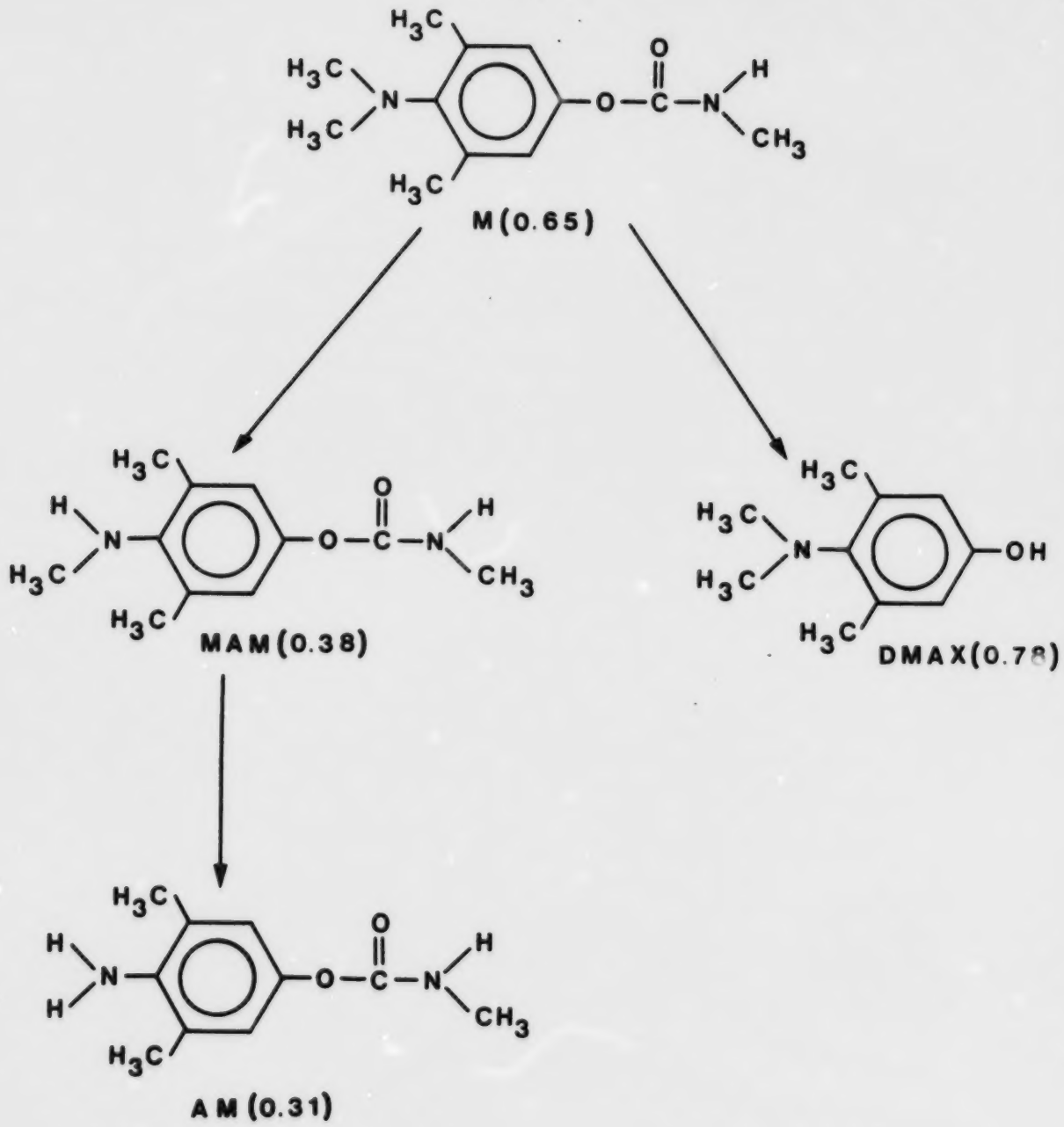


Figure 3.
Possible Degradation Routes Of Mexacarbate
In Some Aquatic Substrates

chemical in aquatic systems could thus be partly explained by the simultaneous degradation through hydrolytic and demethylation pathways as depicted in Fig. 3.

CONCLUSIONS

The research findings in the present spray trial showed that when a water-based mexacarbate formulation was applied twice by a fixed-wing aircraft, each at 70 g of A.I./ha over an aquatic ecosystem in a coniferous forest, only about 2% of the sprayed chemical reached the forest floor. The average droplet density, NMD and VMD respectively were 3.5 drops/cm^2, 20 µm and 36 µm. Maximum 1 h post spray concentrations of the chemical in stream and pond waters were 0.73 ppb and 18.74 ppb respectively. The residue level in stream waters disappeared very rapidly to below the detection limit (0.01 ppb) within 12 h but in pond waters it remained up to 3 d. The rapid loss was probably due to dilution and adsorption. Various physicochemical and microbial processes also could have played major roles. Only some aquatic plants such as cattails, manna grass and bog moss acted temporarily as sinks for mexacarbate. The maximum concentration found in one of them (cattails) was 720 ppb with a half-life of 3.9 h. Sediments and various aquatic animals including fish did not contain quantifiable levels (>10 ppb) of mexacarbate.

In the present era, unrestricted release of potent insecticides to control insect pests is viewed with extreme caution. From the present field study, it is apparent that mexacarbate with its high toxicity to target pests and low levels of persistence in the environment, could hardly pose any significant hazard to the forest ecosystem if safe and judicious use protocols have been followed.

REFERENCES

Abdel-Wahab, A.J. ,and Casida, J.E. 1967. Photooxidation of two 4-dimethylamino-aryl methylcarbamate insecticides (Zectran and Matacil) on [illegible] and of alkylaminophenyl methylcarbamates on silica gel chromatoplates. *J. Agric. Food Chem.*, *15* (3):479-487.

Benezet, B.T. and Matsumura, F. 1974. Factors influencing the metabolism of mexacarbate by microorganisms. *J. Agric. Food Chem.*, *22* (3):427-430.

Cramer, H.E. and Boyle, D.G. 1976. micro-meteorology and physics of spray particle behavior, *in* "Pesticide Spray Application, Behavior and Assessment", Workshop Proceedings. USDA-For. Serv. Rep. PSW 16/1976:27-39.

Crosby, D.C., Leitis, E. and Winterlin, W.L. 1965. Photodecomposition of carbamate insecticides. *J. Agric. Food Chem.*, *13:* 204-208.

Dennison, R.S. and Wedding, J.B. 1984. "Determination of Evaporation Rate Pesticide Droplets", USDA-Rep. 3400-For. Pest Manage., pp. 173.

Dimond, J.B., Malcolm, S.E. and Vanderwerker, G.K. 1976. Zectran aquatic insects: comparison with insecticides. *Environ. Entomol.*, 5: 459-464.

Eidt, D.C., Sosiak, A.J. and Mallet, V.N. 1984. Partitioning and short-term persistence of fenitrothion in New Brunswick (Canada) headwater streams. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*,*13:* 43-52.

Fairchild, E.J. 1977. "Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, Vol. II", U.S. Dept. Health, Education and Welfare, Nat. Inst. Occupational Safety and Health, Cincinnati, Ohio.

Haugen, G. 1972. Effects of Zectran on aquatic insect life of four trout streams in the Lolo National Forest, Montana. USDA For. Serv. Rep. No. 637, pp. 16.

Hogan, T.W. 1951. The ground recovery and drop spectra of sprays dispersed from two types of aircraft. *Aust. Jour. Agric. Res., 2* (3):302-321.

Hosler, C.F. Jr. 1974. Degradation of Zectran in alkaline water. *Bull. Environ. Contam. Toxicol., 12:* 599-605.

Martin, H. and Worthing, C.R. 1974. "Pesticide Manual", 4th ed., British Crop Protection Council, Croyden, England.

Matthews, E.W. and Faust, S.D. 1977. The hydrolysis of Zectran in buffered and natural waters. *J. Environ. Sci. Health B, 12* (2):129-146.

Matthews, E.W. and Faust, S.D. 1981. The sorption of Zectran on bottom sediments and peat moss. *J. Environ. Sci. Health B, 16* (3):325-336.

Matthews, G.A. 1979. "Pesticide Application Methods", Longman, London, 336 pp.

Meikle, R.W. 1973. Metabolism of 4-dimethylamino-3,5-xylyl methylcarbamate (mexacarbate, active ingredient of Zectran insecticide): A unified picture. *Bull. Environ. Contam. Toxicol., 10:* 29-36.

Prebble, M.L., ed. 1975. "Aerial Control of Forest Insects in Canada," Env. Canada, *Can. For. Serv.*, Ottawa, Ont. 330 p.

Randall, A.P. 1980. A simple device for collecting aerial spray deposits from calibration trials and spray operations. *Env. Canada, Can. For. Serv. Bi-mon. Res. Notes, 3b* (5):23.

Rayner, A.C. and Haliburton, W. 1955. Rotary device for producing a stream of uniform drops. *Rev. Scientific Instrum., 26* (12):1124-1127.

Roberts, R.B., Look, M., Haddon, W.F. and Dickerson, T.C. 1978. A new degradation product of the insecticide mexacarbate found in fresh water. *J. Agric. Food Chem., 26* (1):55-59.

Schmitt, D.M., Grimble, D.G. and Searcy, J.L. 1984. "Managing the Spruce Budworm in Eastern North America", *CANUSA, USDA For. Serv. Agric. Handbook* 620, 192 p.

Silk, P.J. and Unger, I. 1973. The photochemistry of carbamates I: the photodecomposition of Zectran . *Int. J. Environ. Anal. Chem., 2:* 213-220.

Spencer, E.Y. 1973. "Guide to Chemicals Used in Crop Protection", Agric. Canada, London, Ontario.

Sundaram, K.M.S., Feng, C., Boyonoski, N.W. and Manniste-Squire, V. 1985a. Leaching, degradation and fate of ^{14}C-mexacarbate in columns packed with forest soils. Can. For. Serv., For. Pest Manage. Inst. Inf. Rep. FPM-X-71, pp. 34.

Sundaram, K.M.S. and Nott, R. 1985. Mexacarbate residues in selected components of a conifer forest following aerial applications of oil-based and aqueous spray formulations. *J. Environ. Sci. Health, B20(4):* 425-444.

Sundaram, A., Sundaram, K.M.S., Cadogan, B.L., Nott, R. and Leung, J.W. 1985b. An evaluation of physical properties, droplet spectra, ground deposits and soil residues of aerially applied aminocarb and fenitrothion emulsions in conifer forests in New Brunswick. *J. Environ. Sci. Health, B20 (6):* 665-688.

Sundaram, K.M.S., Szeto, S.Y. and Hindle, R. 1980. Detection of aminocarb and its major metabolites by thin-layer chromatography. *J. Chromatograph, 194:* 100-103.

USDA. 1971. Zectran for control of western spruce budworm - a fact sheet. U.S. For. Serv., Northern Region Rept. I-5241. A12 (46, B-1), pp. 6.

Wiswesser, W.J. 1976. "Pesticide [illegible] Ent. Soc. America, College Park, land, USA, pp. 328.

Yates, W.E. and Akesson, N.B. 1973. Reducing pesticide chemical drift. pp 275-341 *in* W. van Valkenburg, ed. Pesticide Formulations Marcel Dekker York.

Gouvernement du Canada
Government of Canada

Service canadien des forêts
Canadian Forestry Service

Distribution et devenir du méxacarbate dans un écosystème aquatique forestier

K.M.S. Sundaram, R. Nott, S.B. Holmes et N. Boyonoski

Rapport d'information FPM-X-73F
Institut pour la répression des ravageurs forestiers

Canada

Distribution et devenir du méxacarbate dans un écosystème aquatique forestier

K.M.S. Sundaram, R. Nott, S.B. Holmes et N. Boyonoski

Rapport d'information FPM-X-73F

Institut pour la répression des ravageurs forestiers
Service canadien des forêts
Gouvernement du Canada
Sault Ste. Marie (Ontario)
1987

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1987

Numéro de catalogue Fo46-16/73F
ISBN 0-662-94089-X

Des exemplaires de cette publication peuvent être obtenus sans frais à l'adresse suivante:

Institut pour la répression des ravageurs forestiers
1219, rue Queen est
C.P. 490
Sault Ste. Marie (Ontario)
P6A 5M7

Une édition sur microfiche de cette publication peut être achetée de:

Micromedia Ltée
158, rue Pearl
Toronto (Ontario)
M5H 1L3

This publication is also available in English under the title *The distribution and fate of mexacarbate in a forest aquatic system*.

Résumé

La distribution et la persistance du méxacarbate ont été étudiées dans un environnement forestier aquatique au Nouveau-Brunswick après deux arrosages à la dose de 70 g/ha d'ingrédient actif effectués à l'aide d'un avion. Une différence considérable a été observée entre les deux arrosages pour la densité moyenne des gouttelettes (gouttes/cm^2) et le dépôt au sol (g/ha d'ingrédient actif). Les valeurs obtenues pour le premier et le deuxième arrosages sont respectivement de 1,7 et 0,73 et de 5,2 et 2,0. Cependant, les diamètres médians en fonction du nombre (20 µm) et du volume (36 µm) pour les deux arrosages étaient pratiquement les mêmes. Une heure après l'arrosage, les concentrations maximales de méxacarbate dans le cours d'eau et l'étang s'élevaient respectivement à 0,73 et 18,74 parties par milliard. Les concentrations sont descendues rapidement au-dessous de la limite de détection, en moins de 12 h dans le cours d'eau et en moins de 3 jours dans l'étang. Les quenouilles (*Typha latifolia*), les glycéries (*Glyceria borealis*) et les sphaignes (*Sphagnum* sp.) recueillies dans l'étang une heure après l'arrosage présentaient des concentrations maximales de 720, 482 et 81 parties par milliard respectivement. Les concentrations ont diminué rapidement, et les périodes (demi-vies) moyennes du méxacarbate dans ces plantes ont été d'environ 3,9, 8,5 et 2,0 h. Dans le cours d'eau, les sphaignes, les fontinalis (*Fontinalis* sp.), les cressons (*Nasturtium officinalis*), les renoncules (*Ranunculus aquatilis*) et les algues vertes (*Draparnaldia* sp.) qui ont été recueillis à divers endroits ne renfermaient pas de méxacarbate en concentrations mesurables. Il en est de même pour les têtards de grenouille (*Rana clamitans melanota*) en cage et libres qui se trouvaient dans l'étang ainsi que pour les ombles de fontaine (*Salvenilus fontinalis*) (en cage et libres), les saumons de l'Atlantique (*Salmo salar*) (libres) et les éphémères (*Ephemerella* sp.) qui ont été prélevés dans le cours d'eau. On n'a pas décelé de méxacarbate dans les sédiments de l'étang et du cours d'eau. Certains produits de transformation du méxacarbate ont été décelés fréquemment dans l'eau et les plantes aquatiques où s'était accumulé l'insecticide; il s'agit de deux produits déméthylés, le méthylcarbamate de méthylamino-4 xylyle-3,5 et le méthylcarbamate d'amino-4 xylyle-3,5, ainsi que d'un phénol, le diméthylamino-4 xylénol-3,5. La présence de ces composés indique que la déméthylation et l'hydrolyse sont les deux principales voies métaboliques de transformation du méxacarbate dans ces plantes.

Abstract

The distribution and persistence of aerially applied mexacarbate were studied in a New Brunswick aquatic forest environment after spraying twice at a dosage of 70 g A.I./ha using a fixed-wing aircraft. Average droplet density (drops/cm^2) and ground deposition (g A.I./ha) between the two applications differed considerably. The values for the first and second applications were respectively 1.7 and 0.73 and 5.2 and 2.0. But the average NMD (20 μm) and VMD (36 μm) for both applications were nearly the same. The maximum 1 h post spray concentrations of mexacarbate in the stream and pond waters were respectively 0.73 ppb and 18.74 ppb. Concentrations fell rapidly to below detection limits within 12 h in stream and within 3 d in pond water. Cattails (*Typha latifolia*), manna grass (*Glyceria borealis*) and bog moss (*Sphagnum* sp.) collected from the pond contained peak 1-h post-spray concentrations of 720 ppb, 482 ppb and 81 ppb respectively. The concentration levels decreased rapidly and the average half-lives of the chemical in them were about 3.9, 8.5 and 2.0 h. Bog moss, stream moss (*Fontinalis* sp.), watercress (*Nasturtium officinalis*), buttercup (*Ranunculus aqualitilis*) and green alga (*Draparnaldia* sp.) sampled from the stream sites did not contain measurable levels of mexacarbate. Also, caged and wild tadpoles (*Rana clamitans melanota*) from the pond, brook trout (*Salvenilus fontinalis*) (caged and wild), Atlantic salmon (*Salmo salar*) (wild) and mayfly nymphs (*Ephemerella* sp.) collected from the stream did not contain any of the material. Mexacarbate was not detected in stream and pond sediments. The demethylated products, 4-methylamino and 4-amino-3,5- xylyl methylcarbamates and the phenol, 4-dimethylamino-3,5-xylenol as transformation products were frequently detected in water and in the aquatic plants which had accumulated the insecticide. The presence of these compounds showed that demethylation and hydrolytic routes are the major metabolic pathways for the dissipation of mexacarbate from these substrates.

Remerciements

Les auteurs désirent remercier M. E.G. Kettela, du Service canadien des forêts — Maritimes, et Forest Protection Ltd., du Nouveau-Brunswick, pour l'aide fournie dans le domaine de l'utilisation du méxacarbate, de même que MM. K. Lewis et M.W. Dean, de Union Carbide, pour leur collaboration au cours de l'échantillonnage sur le terrain. M. A. Sundaram, de cet Institut, a fourni la valeur du facteur d'étalement du mélange utilisé et la partie des résultats paraissant au tableau 6. Nous voulons également témoigner notre reconnaissance à Union Carbide pour le financement généreux de ce projet de recherche.

Table des matières

Page

Résumé III

Abstract IV

Remerciements V

Introduction 2

Matériaux et méthodes 3

Description du site 3
Études du cours d'eau 3
Études de l'étang 4
Critères pour le choix des sites et des échantillons 5
Caractéristiques physiques et chimiques de l'étang et du cours d'eau 5
Mélange de méxacarbate 5
Arrosage par aéronef 5
Évaluation des dépôts du produit pulvérisé au sol 6
Méthodes d'échantillonnage 7
Eau 7
Sédiments 7
Plantes aquatiques 7
Insectes aquatiques 7
Spécimens de poissons 8
Têtards 8
Méthodes analytiques 8
Eau 8
Sédiments 8
Plantes aquatiques 9
Animaux aquatiques 9
Solutions de rinçage des plaques de verre des appareils collecteurs 9
Spectre des gouttelettes des Cartes Kromekote 9
Analyse chromatographique liquide-gaz 9
Niveau de récupération et limites de détection 10
Études chromatographiques en couche mince 10

Résultats et commentaires 13

Dépôts du mélange de pulvérisation et spectre des gouttelettes en fonction de leur dimension 13
Concentration de méxacarbate dans les eaux du cours d'eau et de l'étang 14
Sédiments du cours d'eau et de l'étang 15
Résidus de méxacarbate chez les plantes aquatiques 16
Résidus de méxacarbate chez les animaux aquatiques 17
Évolution métabolique du méxacarbate dans les substrats aquatiques 17

Conclusions 19

Ouvrages de référence 20

Introduction

Le méxacarbate est le nom commun donné par l'ISO (Organisation internationale de normalisation) au N- méthylcarbamate de diméthylamino-4 diméthyl-3,5 phényle (UICPA).

Le méxacarbate a d'abord été mis sur le marché par Dow Chemical Company en 1961 sous le numéro de code «Powco 139», marque de commerce ZECTRAN® (Martin et Worthing, 1974). Il est actuellement mis en marché par Union Carbide Agricultural Products Company Inc. sous la forme d'un concentré émulsionnable UCZF-19 avec un ingrédient actif (I.A.) d'une teneur de 21,2 % (wt/v).

De nombreux essais du méxacarbate effectués sur le terrain contre la tordeuse des bourgeons de l'épinette (*Choristoneura fumiferana* [Clemens]), un défoliateur destructeur des forêts d'épinettes-sapins, largement répandu au Canada, ont montré que ce produit chimique réagit rapidement et intoxique le ravageur (Prebble, 1975; Schmitt et coll., 1984). Les autres caractéristiques désirées du produit chimique sont sa toxicité buccale aiguë (DL_{50} pour les rats, les souris, les cochons d'Inde et les chiens : 15-63 mg/kg) [Wiswesser, 1976] et une toxicité subaiguë faible et une toxicité cutanée pour les mammifères (aucun niveau d'effet : rat, 100-300 ppm; chien, 300-600 ppm, peau du rat, DL_{50}, 1500 mg/kg) [Spencer, 1973; Martin et Worthing, 1974; Fairchild, 1977]. L'insecticide est non persistant et est dégradé rapidement par la lumière solaire et les systèmes biologiques (Crosby et coll., 1965; Silk et Unger, 1973; Spencer, 1973; Benezet et Matsumura, 1974; Sundaram et coll., 1985a). En outre, les traitements par pulvérisation ont montré que ce produit chimique a un degré élevé de sélectivité à l'endroit de la tordeuse des bourgeons de l'épinette et que les effets directs sont négligeables sur les diverses espèces non visées et d'autres valeurs de ressources (USDA, 1971; Haugen, 1972; Dimond et coll., 1972). À cause de ses propriétés désirables, le produit chimique subit actuellement au Canada des essais prolongés sur le terrain dans le but de l'utiliser comme insecticide à l'avenir pour la répression de la tordeuse des bourgeons de l'épinette. Avant l'homologation de la formulation UCZF-19 du méxacarbate pour son utilisation contre la tordeuse des bourgeons de l'épinette, il faut d'abord mettre le produit à l'essai sur le terrain et l'évaluer parfaitement pour s'assurer qu'il ne perturbe pas l'environnement. Les données produites doivent satisfaire aux exigences sévères de la Loi sur les produits antiparasitaires du gouvernement fédéral que fait respecter Agriculture Canada pour s'assurer de l'utilisation sécuritaire des pesticides.

En 1984, l'Institut pour la répression des ravageurs forestiers (IRRF), du Service canadien des forêts, à Sault Ste. Marie, en Ontario, mettait sur pied un vaste programme de recherche. Il avait pour but de produire suffisamment de données sur l'efficacité du produit chimique pour la répression de la tordeuse, sa persistance et son évolution dans divers substrats forestiers, terrestres et aquatiques et ses effets potentiels nuisibles sur les organismes non visés et les autres valeurs des ressources. Les études du produit chimique effectuées en 1984 en fonction de l'environnement, après un double épandage de cet insecticide, chaque fois à une dose de 70 g I.A./ha à un intervalle de 5 jours, ont montré qu'il persistait très peu dans les diverses composantes terrestres du milieu forestier (Sundaram et Nott, 1985). Une étude semblable a été effectuée en 1985, dans la région du ruisseau Little Forks du comté de Kent (coordonnées 46°28′21″N; 65°28′15″O), à 46 km au sud-ouest de Rexton dans le nord-est du Nouveau-Brunswick, et a servi surtout à déterminer la distribution, le dépôt, l'évolution et la répercussion du méxacarbate dans les composantes aquatiques d'un environnement forestier et à évaluer sa sécurité. Cet article décrit la distribution et la dispersion des résidus de méxacarbate dans les eaux naturelles et chez diverses espèces floristiques et fauniques aquatiques, après un double épandage de ZECTRAN (UCZF-19) à une dose de 70 g I.A./ha. Les résultats concernant les répercussions provoquées seront publiés dans un autre ouvrage.

Matériaux et méthodes

Description du site

L'aire de pulvérisation expérimentale de 300 ha (figure 1) est située dans le comté de Kent, dans le nord-est du Nouveau-Brunswick, à 46 km au sud-ouest du village de Rexton. L'aire de pulvérisation comporte une forêt mélangée de type boréal, où prédominent surtout l'épinette noire (*Picea mariana* [Mill.] B.S.P.) et le sapin baumier (*Abies balsamea* [L.] Mill.), entremêlés à l'occasion de bouquets de peupliers faux-trembles (*Populus tremuloides* Michx.), de peupliers baumiers (*Populus balsamifera* L.), de thuyas (*Thuja* L.), de bouleaux à papier (*Betula papyrifera* Marsh.,) de cerisiers de Pennsylvanie (*Prunus pensylvanica* L.f.), d'érables rouges (*Acer rubrum* L.) et d'aulnes rugueux (*Alnus rugosa* [Du Roi] Spreng (*Alnus incana* [L.] Moench). Le couvert forestier représentait de 15 à 75 % de la superficie de l'aire parsemée de zones déboisées contenant des herbacées de milieux humides, des parcelles de fougères d'aigle et de coussinets de mousses, souvent entremêlées d'espèces de conifères rabougris, et d'aulnes et de peupliers arbustifs ne constituant que peu ou pas de couvert forestier. La hauteur moyenne du couvert de l'aire était 12±2 m.

Études du cours d'eau

Le bras est du ruisseau Little Forks prend sa source au nord de l'aire de pulvérisation dans la vallée de la rivière Richibucto et coule en direction sud-ouest dans l'aire de pulvérisation (figure 1). Trois stations d'échantillonnage, SS 1 (partie supérieure), SS 2 (partie médiane) et SS 3 (partie inférieure) ont été établies sur des tronçons du cours d'eau coulant dans l'aire de pulvérisation. Dans la région étudiée et en l'absence de précipitations, le cours d'eau avait une largeur de 1 à 3 m, une profondeur de 10 à 50 cm et était caractérisé par deux petites zones de hauts-fonds à écoulement rapide (SS 1) avec des substrats de pierraille-gravier, divisées par un important étang de castors (SS 2) ayant peu de courant et des substrats de sable/limon. La station d'échantillonnage en aval (SS 3) se trouvait immédiatement à l'extérieur de l'aire de pulvérisation où le courant, après un rétrécissement du cours d'eau, était rapide à cause d'un fort débit et d'un gradient élevé et contenait de nombreux hauts-fonds. Le lit du cours d'eau à cette station comprenait des cailloux de différentes tailles ainsi que quelques pierres et des substrats de gravier entremêlés de bandes de limon. Les nombreux abris dans le cours d'eau (surtout aux stations SS 1 et 2) étaient constitués par des billots tombés, des amoncellements d'arbustes, des blocs et des berges hautes. Les amoncellements d'arbustes, les étangs de castors et les berges hautes formaient des abris importants pour différentes espèces floristiques et fauniques aquatiques. Le cours d'eau renfermait des populations viables d'ombles de fontaine (*Salvelinus fontinalis* [Mitchill] et de saumons atlantiques juvéniles (*Salmo salar*). Des aulnes arbustifs, des peupliers et des thuyas au stade d'arbrisseaux, ainsi que des épinettes noires, des sapins et des bouleaux au stade d'arbres, bornaient les berges du cours d'eau et représentaient un couvert d'environ 75 % à la station SS 1, 65 % à SS 2 et 45 % à SS 3.

Une zone d'échantillonnage dans le bras ouest (non arrosé d'insecticide) du ruisseau Little Forks, à environ 4 km à l'ouest de l'aire de pulvérisation (figure 1), a servi de station témoin, et les échantillons ont été prélevés à une seule station. Le cours d'eau avait un faible gradient par rapport au cours d'eau qui a servi à l'expérience et comportait un couvert mixte moyen de décidus/conifères et de très nombreuses fougères d'aigle sur les berges.

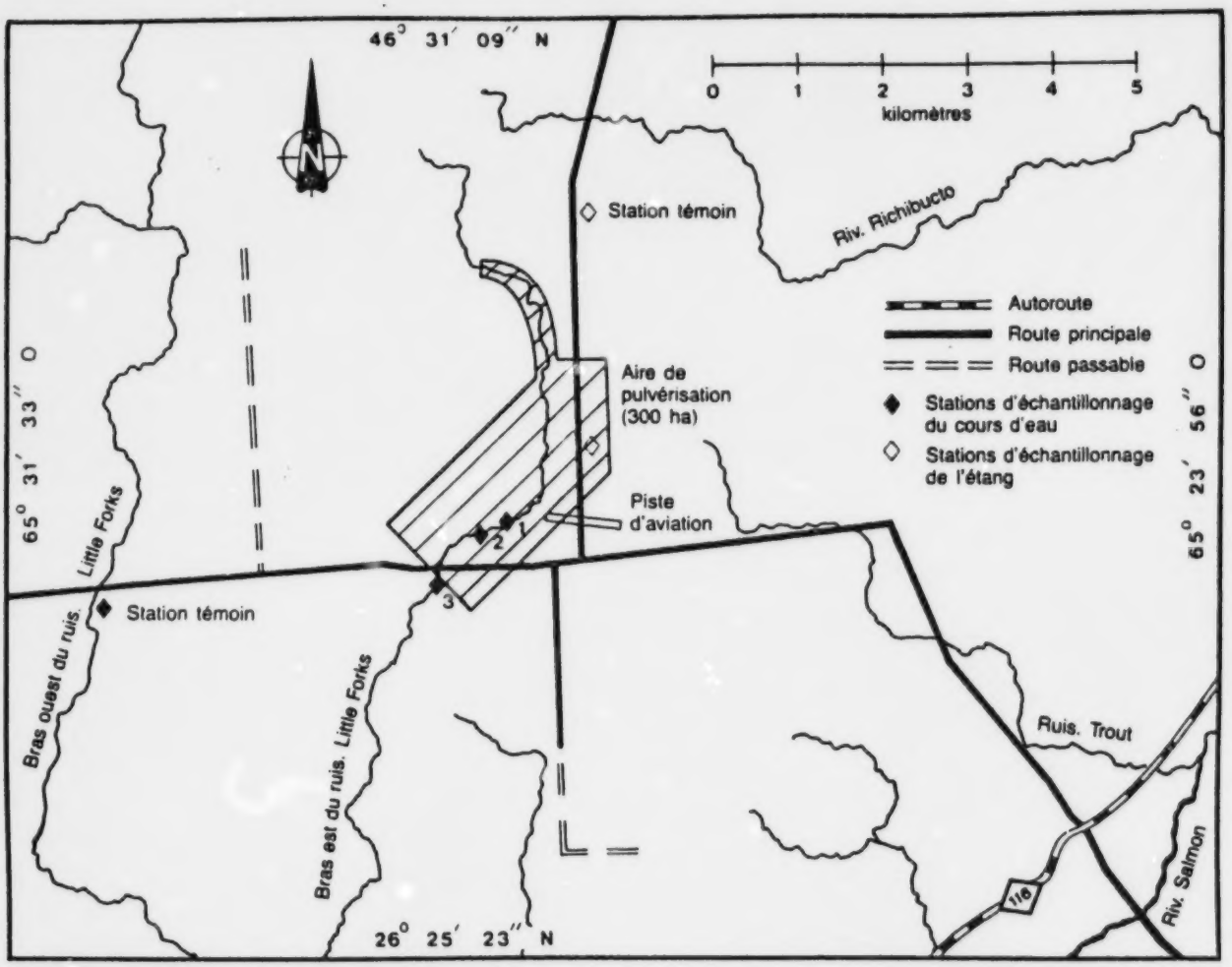


Figure 1. Emplacement des parcs et sites d'échantillonnage dans le cadre de l'étude du méxacarbate au Nouveau-Brunswick en 1985.

Études de l'étang

Un étang bien exposé de forme irrégulière ayant en moyenne une superficie de 200 m² et une profondeur de 0,5 m, et situé au centre de l'aire, a été choisi pour étudier l'absorption, la dispersion et l'évolution du méxacarbate dans l'écosystème lentique de la forêt. L'étang était entouré d'épinettes (*Picea* A. Dietr.), d'aulnes (*Alnus* sp.), de saules (*Salix*, sp.), de bouleaux (*Betula* sp.) et de peupliers (*Populus* sp.) au stade d'arbustes, et la berge était couverte de fougères (comptonie voyageuse [*Comptonia perignina* (L.) Coulter]), de framboisiers sauvages (*Rubus idaeus* [L.]) au stade d'arbustes et d'herbacées de milieu humide fournissant très peu de couvert à la surface des eaux. L'eau de l'étang était brunâtre et trouble pendant toute la période d'étude. Le fond composé de sable et de limon était littéralement recouvert de détritus et de débris organiques, ce qui fournissait un abri important pour la croissance de différentes espèces floristiques et fauniques aquatiques.

Critères pour le choix des sites et des échantillons

L'étang et le cours d'eau utilisés dans l'étude actuelle ont été choisis en fonction de la facilité de l'échantillonnage, de la pertinence scientifique relative aux objectifs établis et de la capacité apparente de ces eaux d'abriter des populations viables d'espèces floristiques et fauniques aquatiques. D'autres facteurs comme le type de forêt environnante, les niveaux d'exposition en relation avec la densité du couvert forestier et l'opportunité de l'arrosage par aéronef ont également été pris en considération. En outre, le choix des substrats et des organismes pour étudier l'absorption, la persistance et l'évolution a été largement fondé sur leur importance, leur disponibilité et leur vulnérabilité au produit pulvérisé et à la capacité actuelle des laboratoires d'effectuer des analyses.

Caractéristiques physiques et chimiques de l'étang et du cours d'eau

La vitesse et le débit moyens du cours d'eau, la largeur et la profondeur moyennes des sites d'échantillonnage, la dimension de l'étang, la chimie de l'eau du cours d'eau et de l'étang (pH, température, conductivité spécifique, alcalinité, dureté, turbidité, principales teneurs en ions, etc.) ont été mesurés à l'aide des méthodes standard et sont présentés au tableau 1.

Tableau 1. Mesures physiques des sites d'échantillonnage et de la chimie de l'eau

	Cours d'eau		
Paramètres	SS 1	SS 3	Étang
Largeur du site (moy.) [m]	4,7	9,4	Superficie (moy.) 200 m^2
Profondeur du site (moy.) [m]	0,2	0,16	Profondeur (moy.) 0,5 m
Vitesse de l'eau (moy.) [cm/s]	42,0	50,4	—
Débit (moy.) [L/s]	600	830	—
Température (moy.) [°C]	9,3	9,5	8,2
Turbidité (UTJ)	—	0,9	26,8
pH	—	6,7	6,2
Conductivité spécifique (µmhos/cm)	—	25,6	15,8
Alcalinité (mg/L $CaCO_3$)	—	9,7	5,6
Dureté (mg/L $CaCo_3$)	—	—	11,22
SO_4^{2-} (mg/L)	—	5,38	3,53
Cl^- (mg/L)	—	<5	—
Total N (mL/L sous forme de N)	—	0,02	0,01
Cu^{++} (mg/L)	—	<0,01	—
Fe^{++} (mg/L)	—	0,32	—
F – (mg/L)	—	<0,1	—
Mn^{++} (mg/L)	—	0,03	—
Zn^{++} (mg/L)	—	0,01	—
Pb^{++} (mg/L)	—	$<2 \times 10^{-3}$	—
Al^{3+} (mg/L)	—	0,07	—

Mélange de méxacarbate

La formulation de pulvérisation utilisée au cours de l'étude était composée de (V%) d'un émulsifiant Zectran UCZF-19 22, Triton® X-114 (P-tert-octylphénoxy heptaéthoxyéthanol, un surfactant non ionique produit par Rohm et Haas Canada Inc., West Hill [Ontario] 3, d'eau 74 et de Rhodamine B (une teinture traçante produite par Allied Chemicals, Morristown [New Jersey], États-Unis) 1.

Arrosage par aéronef

Les arrosages par aéronefs ont été effectués par Forest Protection Ltd. (FPL), la société de la Couronne responsable de la lutte contre la tordeuse des bourgeons de l'epinette au Nouveau-Brunswick. Les deux pulvérisations ont été effectuées par deux aéronefs Cessna 188 Ag-truck, munis de quatre atomiseurs Micronair® AU 3000, dont l'angle de jet a été fixé à 30°. Ces appareils volaient à des intervalles de 50 m à une vitesse de 160 km/h à 30 m au-dessus du couvert. Le dosage était chaque fois de 70 g I.A./ha dans 1,5 L. La première pulvérisation a commencé à 0725, heure avancée de l'Atlantique (HAA), le 2 juin, les avions volant en direction nord-sud d'est

en ouest. La dernière pulvérisation a été effectuée à 0745, heure avancée de l'Atlantique. La deuxième pulvérisation a commencé à 0840, HAA le 8 juin et s'est terminée à 0900 h. Des avions d'observation ont été utilisés pour assurer que les couloirs de pulvérisation étaient suivis et que les sites d'échantillonnage du cours d'eau et de l'étang étaient suffisamment arrosés. Des instruments météorologiques (une station météorologique mécanique, modèle 1072, et un collecteur de pluie et un pluviomètre, modèle 303, de Meteorology Research Inc., 464 Woodbury Road, West, Altadena [Californie] 91001, États-Unis) ont été mis en place dans le voisinage des sites d'échantillonnage pour relever les conditions météorologiques pendant les pulvérisations. Les détails des paramètres d'épandage, les données météorologiques pertinentes collectées et la composition du mélange de pulvérisation sont résumés au tableau 2.

Évaluation des dépôts du produit pulvérisé au sol

Des plaques d'aluminium pliantes, appelées «appareils collecteurs» (Randall, 1980), chacune contenant deux glissières de verre (7,5 sur 5,0 cm) et une carte Kromekote® (10 sur 10 cm), montées sur un support métallique de 30 cm, ont été placées au hasard sur les berges de l'étang et du cours d'eau près de la surface de l'eau, une demi-heure avant la pulvérisation. 18 appareils ont été placés dans les clairières autour de l'étang (6 en bordure de l'eau et 12 sur le sol de la forêt claire) et un nombre égal (6 par site) le long des berges du cours d'eau. Les appareils ont servi à 1) déterminer la quantité de I.A. déposée à la surface de l'eau et 2) à évaluer la densité des gouttelettes (gouttelettes cm^2) et le spectre des gouttelettes en fonction de leur dimension (NMD, VMD, D_{max}, etc.) Ces appareils ont été prélevés une heure après la pulvérisation et transportés immédiatement au laboratoire sur le terrain. Les dépôts sur les plaques de verre ont été lavés à l'aide de 3 × 5 mL d'acétate d'éthyle. Les éluats ont été entreposés à −20°C dans des bouteilles ambrées hermétiquement scellées jusqu'au moment de l'analyse. Les cartes Kromekote ont été entreposées dans des boîtes munies d'encoches dans un endroit sec et sombre jusqu'à l'évaluation du spectre des gouttelettes en fonction de leur dimension.

Tableau 2. Conditions météorologiques, paramètres des aéronefs et composition de la formulation au cours de l'étude aquatique de 1985 au Nouveau-Brunswick

Paramètres	Première pulvérisation	Deuxième pulvérisation
Date de pulvérisation	Le 2 juin	Le 8 juin
Heure de pulvérisation (HAA)	0725	0840
Vitesse du vent (km/h) [moy.]	2,7	4,8
Direction du vent	O	S-SO
Température (°C) [moy.]	13	13
Humidité relative (%)	90	80
Couverture nuageuse	1/10	0/10
Précipitations	Nul	Nul
Taille de l'aire de pulvérisation (ha)	300	
Type d'aéronef	Deux Cessna 188 AG-trucks	
Atomiseurs	Quatre Micronair AU 3000	
Angle du jet	30°	
Vitesse de l'aéronef	160 km/h	
Hauteur de pulvérisation au-dessus du couvert	20 m	
Largeur du couloir	50 m	
Dosage	2 × 70 g IA/ha	
Taux de charge	1,5 L/ha	
Taux d'émission	18,3 L/min	
Composition du mélange (V%)	Méxacarbate (tech.) 22	
	Triton X-114 3	
	Eau 74	
	Teinture Rhodamine B 1	

Méthodes d'échantillonnage

De l'eau, des sédiments et diverses espèces floristiques et fauniques aquatiques ont été prélevés dans les sites d'échantillonnage dans la parcelle témoin et l'aire d'épandage avant la pulvérisation pour confirmer l'absence de méxacarbate et pour vérifier la présence de composés naturels qui auraient pu fausser l'analyse du méxacarbate. Après la pulvérisation, des échantillons d'eau et de sédiments, ainsi que des spécimens floristiques et fauniques aquatiques ont été pris à 1, 3, 6, 12 h, 1, 2, 3, et 4 jours et traités selon les méthodes exposées ci-dessous.

Eau

Pour chaque site du cours d'eau, l'eau a été échantillonnée à l'aide d'une bouteille propre de 1 L, de téflon, à goulot large, qui a été plongée dans le sens contraire du courant du cours d'eau à une profondeur d'environ 1 cm, sans soulever les sédiments du fond ni les débris organiques. Quand la bouteille a été remplie à environ 95 %, elle a été hermétiquement scellée à l'aide d'une capsule à vis en téflon, étiquetée et entreposée à 0°C dans un réfrigérateur et expédiée au laboratoire sur le terrain pour être entreposée à −20°C. L'eau de l'étang a été prise de la même manière dans sa partie médiane sans perturber les matières du fond et a été entreposée comme dans le cas ci-dessus.

Sédiments

Des échantillons de sédiments ont été prélevés aux mêmes endroits que les échantillons d'eau à une profondeur de 1 cm, à l'aide d'un bocal propre de verre ambré à goulot large d'une capacité de 0,5 L muni d'un couvercle à vis en téflon. À chaque site d'échantillonnage, le bocal a été légèrement incliné jusqu'au fond, le couvercle a été dévissé et 1 cm de sédiments de surface ont été ramassés par de légers mouvements circulaires du bocal de manière à le remplir à moitié. Le bocal a été hermétiquement scellé, ramené à la surface et décanté pour éliminer toute l'eau. Les échantillons ont été étiquetés, scellés, transportés jusqu'au laboratoire sur le terrain dans des réfrigérateurs à 0°C et gardés congelés jusqu'à l'analyse.

Plantes aquatiques

Des spécimens de plantes aquatiques entières, comme des typhas à feuilles larges (*Typha latifolia*), des glycéries boréales (*Glyceria borealis*) et des mousses de tourbière (*Sphagnum* sp.), ont été prélevés à divers intervalles dans l'étang. Les spécimens de plantes ont été rincés à l'eau pour enlever la boue et les autres débris adhérents. L'eau adsorbée a été essorée. Chaque spécimen de typha et de glycérie boréale a été coupé en deux parties, l'une représentant la partie submergée et l'autre la partie émergée. Chaque spécimen a ensuite été enveloppé séparément dans une feuille d'aluminium, emballé dans des sacs de polyéthylène étiquetés, refroidi immédiatement et transporté au laboratoire sur le terrain pour être entreposé à −20°C.

Des spécimens de mousses de tourbière (*Sphagnum* sp.), de mousses de cours d'eau (*Fontinalis*, sp.), d'algues vertes (*Draparnaldia* sp.), de cresson officinal (*Nasturtium officinalis*) et de renoncule aquatique (une herbacée, *Ranunculus aquatilis*) ont été prélevés à divers intervalles dans les sites du cours d'eau. Les tissus morts et les autres organismes adhérents ont été enlevés et chaque spécimen doté également de sa partie submergée a été traité et entreposé comme dans le cas décrit ci-dessus.

Insectes aquatiques

Des nymphes d'éphémères (*Ephemerella* sp.) ont été prélevées pendant toute la période d'échantillonnage sur des pierres choisies au hasard (d'un diamètre d'environ 15 cm) qui se trouvaient dans le lit du cours d'eau à chaque site d'échantillonnage. Les débris et les organismes associés ont été enlevés des nymphes, rincés à l'eau et entreposés dans des bouteilles propres bouchées à l'émeri à −20°C jusqu'au moment de l'analyse.

Spécimens de poissons

Des populations indigènes d'ombles de fontaine (*Salvelinus fontinalis* et de saumons atlantiques (*Salmo salar*) ont été échantillonnées dans le cours d'eau et des spécimens ont été prélevés au hasard à l'aide de l'électro-narcose et d'une épuisette à chaque période d'échantillonnage dans le but d'analyser les résidus; ces spécimens ont été tués au moment de l'échantillonnage. De 4 à 6 poissons de taille uniforme (poids moyen de 10±6 g et longueur moyenne de 8±4 cm) de chaque espèce ont contribué à former un échantillon composé à chaque période d'échantillonnage. Chaque échantillon composé, après avoir été rinçé à l'eau, a été enveloppé dans des feuilles d'aluminium, emballé dans un sac de polyéthylène et refroidi immédiatement. Il a été ensuite transporté au laboratoire sur le terrain où il a été entreposé à −20°C jusqu'au moment de l'analyse.

En outre, environ 45 alevins d'omble de fontaine d'élevage, de la même dimension que les ombles sauvages, ont été placés dans trois cages (60 cm de long, 60 cm de large et 45 cm de profond) constituées de contreplaqué dans les parties supérieure et inférieure et entourées sur les autres côtés d'un grillage d'aluminium de 13 mm. À chaque période d'échantillonnage, deux poissons étaient enlevés de chaque cage et mis ensemble pour former un échantillon composé en vue de l'analyse chimique qui devait déterminer l'absorption et la dégradation du méxacarbate. Avant l'analyse, chaque échantillon a été traité comme dans le cas décrit ci-dessus.

Têtards

Des têtards de grenouille verte (*Rana clamitans melanota*), qui étaient indigènes et abondants dans l'étang, ont également été échantillonnés et ramassés à l'aide d'un filet à insecte (mailles de 0,2 mm) à chaque période d'échantillonnage. Les racines, les débris, la boue, les pierres, etc., ont été enlevés. Chaque échantillon composé comprenait environ 15 têtards. Ils ont été rinçés à l'eau propre et traités et entreposés de la même manière que les poissons.

Méthodes analytiques

Eau

L'échantillon d'eau (environ 0,9 L) prélevé à chaque site a été divisé en trois parties égales. Chaque partie a été extraite deux fois à l'aide de 100 mL de dichlorométhane. Toutes les matières organiques extraites correspondant à un échantillon spécifique ont été réunies et mises à sécher dans une colonne de sulfate de sodium anhydre granulaire d'un diamètre de 3 cm et d'une longueur de 5 cm pour éliminer toute trace d'humidité. L'extrait a ensuite subi une légère évaporation instantanée à 30°C jusqu'à l'assèchement et le résidu a été placé dans de l'acétate d'éthyle pour l'analyse chromatographique liquide-gaz (CLG) sans autre nettoyage.

Sédiments

Les échantillons des sédiments dégelés ont été filtrés par aspiration pour enlever l'eau en excès. 10 g aliquotes de chaque sédiment en 3 exemplaires ont été extraits séparément, d'abord pendant 5 minutes dans 50 mL d'acétate d'éthyle à l'aide des appareils Sorvall Omni-Mixers à la vitesse 4 (2500 tr/min). L'extrait de liquide surnageant a été filtré dans un entonnoir Buchner de verre fritté (Pyrex®) [diamètre intérieur de 60 mm, taille des pores de 10 à 15 μm] contenant une couche de 3 cm de Na_2SO_4 anhydre. L'extraction a été répétée une autre fois dans le même volume de solvant d'extraction et le même entonnoir a servi de filtre. Le tourteau de résidus de l'entonnoir a été rinçé dans 20 mL d'acétage d'éthyle. Les extraits de chaque échantillon ont été mis ensemble et ont subi une légère évaporation instantanée jusqu'à l'assèchement et les résidus ont été placés dans 30 mL d'acétonitrile. L'acétonitrile polaire a été divisé deux fois, chaque fois dans 10 mL d'hexane. Les couches d'hexane ont été jetées et la couche d'acétonitrile a subi une légère évaporation instantanée à 30°C jusqu'à l'assèchement. Le résidu a été placé dans 10 mL d'acétate d'éthyle pour le nettoyage de la colonne de sorte que 1 mL d'extrait équivalait à 1 g d'échantillon.

Pour le nettoyage de la colonne, des pipettes de Pasteur (Fisher 13-678-8) [diamètre intérieur de 14,5 sur 0,8 cm] ont été remplies de bas en haut par un tampon de laine de verre, de 1 cm de Na_2SO_4, de 5 cm de Al_2O_3 neutre (activité Merck étape I; fournisseur, Canlab, Toronto [Ontario]) et de 1 cm de NA_2SO_4. Les colonnes remplies ont été prélavées à l'aide de 10 mL d'acétate d'éthyle. Les parties aliquotes d'extraits bruts équivalant à 1 g de substrats ont été transférées quantitativement dans les microcolonnes et éluées à l'aide de quantités de 10 mL d'acétate d'éthyle. Les éluats ont été prélevés et concentrés dans un jet de N_2 sec (Meyer N-evap) et leurs volumes ont été rajustés du point de vue volumétrique pour l'analyse GLC.

Plantes aquatiques (typha, glycérie boréale, mousses, algues, cresson officinal et renoncule aquatique)

Avant le mélange, les plantes dégelées ont été pressées dans des feuilles de papier absorbant pour éliminer l'eau en excès qu'elles contenaient. Chaque spécimen a été coupé à l'aide d'une paire de ciseaux en petits morceaux qui ont été bien mélangés. 10 g aliquotes de l'échantillon mélangé ont été homogénéisés trois fois dans un Polytron® PT-20 à la vitesse 3,5 dans 50 mL d'acétage d'éthyle, chaque fois. L'extrait mélangé de chaque échantillon a été traité et nettoyé de la même manière que les sédiments.

Animaux aquatiques (poissons, têtards et éphémères)

Chaque échantillon composé de poisson et de têtard a été haché séparément, à l'aide d'un couteau aiguisé, en petits morceaux qui ont été bien mélangés après avoir été dégelés et séchés dans des serviettes de papier. 10 g aliquotes en 3 exemplaires d'échantillons coupés ont été utiles pour l'homogénéisation et ont été traités de la même manière que les plantes aquatiques. Les échantillons d'éphémères prélevés à chaque période d'échantillonnage avaient environ 1 g. C'est pourquoi il a été impossible d'analyser deux fois ce substrat. Le volume de la solution d'extraction a été rajusté en raison de la taille réduite de l'échantillon. En effet, il avait 20 mL au lieu de 50 mL. À l'exception de cet inconvénient, les détails de l'extraction et la méthode de nettoyage ont été les mêmes que dans les cas des plantes aquatiques.

Solutions de rinçage des plaques de verre des appareils collecteurs

Les solutions de rinçage à l'acétate d'éthyle ont été concentrées à l'aide d'un évaporateur sous vide rotatif à 30°C. Les volumes des concentrés ont été rajustés et analysés directement par CLG.

Spectre des gouttelettes des cartes Kromekote

Les cartes Kromekote ont été lues à l'aide d'un microscope stéréoscopique Zeiss Opton. Chaque carte a d'abord été soumise au balayage et a ensuite été lue dans des grilles de 1 cm^2 pour déterminer avec précision le diamètre des taches des gouttelettes variant de 200 à 5 µm. Le nombre et la dimension des taches des gouttelettes ont été relevés et groupés selon la dimension des taches. Le diamètre des taches a été transformé en diamètre de gouttelettes en utilisant la valeur du facteur d'étalement établie en laboratoire à l'aide du mélange de pulvérisation (Rayner et Haliburton, 1955). Le spectre de la dimension des gouttelettes a ensuite été calculé d'après le diamètre des gouttelettes. La densité des gouttelettes (gouttelettes/cm^2), les diamètres moyens des nombres et les diamètres moyens des volumes (NMD et VMD) et les diamètres maximal (D_{max}) et minimal (D_{min}) ont été calculés à l'aide de la méthode décrite par Sundaram et coll. (1985b).

Analyse chromatographie liquide-gaz

Les résidus de méxacarbate qui se trouvaient dans les derniers extraits ont été analysés par le chromatographe en phase gazeuse Hewlett Packard HP 5710-A équipé d'un détecteur thermoionique sélectif. Une colonne capillaire de verre Pyrex d'un diamètre intérieur de 1,83 m sur 2 mm contenant 1,5 % OV-17 + 1,95 % OV-210 sur un Chromosorb W, HP ayant 80 à 100 mailles, a été étudiée. Les débits (mL/min) du gaz porteur (He) et du plasma (H_2 et air) étaient : He, 30; H_2, 4 et air, 70. Les températures de service (°C) étaient : four, 185; détecteur, 250; et chambre d'injection, 200. Le temps de rétention (RT, min) pour l'insecticide dans ces conditions était de 5,45.

La réponse du détecteur était étalonnée chaque jour à l'aide d'un échantillon témoin analytique préparé dans de l'acétate d'éthyle. Les extraits nettoyés de chaque échantillon ont été injectés à trois reprises et la hauteur moyenne du pic a été calculée. La quantification des échantillons a été fondée sur les hauteurs moyennes des pics de l'étalon externe qui a été injecté avant et après l'échantillon. Les valeurs relevées sont la moyenne de trois mesures répétées de chaque échantillon. Leurs erreurs-types étaient inférieures à 10 %.

Niveaux de récupération et limites de détection

Pour la récupération, on a prélevé avant la pulvérisation des échantillons d'eau, de sédiments et de typhas dans l'étang et de mousses de tourbière, d'algues, d'ombles de fontaine dans le cours d'eau qui ont servi d'exemples pour représenter tout le spectre des substrats étudiés. Des parties aliquotes de ces échantillons, à l'exception de l'eau, ont été fortifiées séparément à quatre reprises dans des concentrations de 1,0, 0,1 et 0,01 ppm de méxacarbate. Les échantillons d'eau ont été fortifiés à des concentrations ppb. Tous les échantillons ont été extraits, traités et analysés selon la méthode décrite ci-dessus. Chaque pourcentage moyen avec son écart-type (tableau 3) a été calculé à partir de quatre expériences répétées. Les récupérations ont été quantitatives (supérieures à 86 %, variant de 103 à 86 %) pour les substrats à tous les niveaux de fortification, indiquant ainsi que la méthode décrite est efficace et convient à l'extraction du méxacarbate contenu dans des échantillons aquatiques d'origine forestière. Ces valeurs ont été vérifiées périodiquement au cours de l'étude puis se sont révélées cohérentes. Les valeurs indiquées dans cet article n'ont pas été corrigées en fonction des récupérations.

Tableau 3. Pourcentage de récupération du méxacarbate dans les divers substrats aquatiques après la fortification

	Pourcentage de récupération ± d'écart-type (n = 4)		
Substrat	1,0 ppm	0,10 ppm	0,01 ppm
sédiments (étang)	96 ± 5	94 ± 6	86 ± 9
typhas	102 ± 6	96 ± 5	94 ± 6
mousses de tourbière	98 ± 4	101 ± 7	92 ± 7
algues	96 ± 7	93 ± 8	90 ± 6
omble de fontaine	101 ± 6	97 ± 5	93 ± 7
	1,0 ppb	0,10 ppb	0,01 ppb
Eau (étang)	103 ± 6	97 ± 8	94 ± 9

La limite de détection de la chromatographie en phase gazeuse pour l'étalon de méxacarbate était de 50 pg (10^{-12}g) et la limite de la quantification (limite de détection minimale, MDL) a été fixée à 0,01 ppm pour tous les substrats, à l'exception de l'eau, puisque dans ce cas la limite en question était de 0,01 ppb.

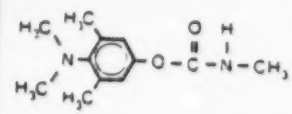
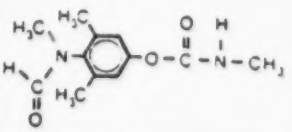
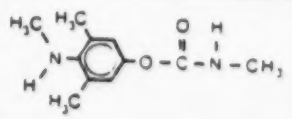
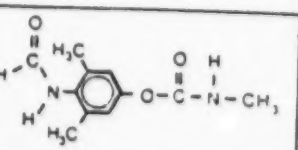
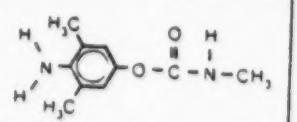
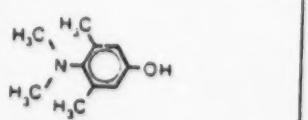
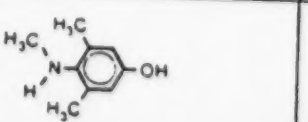
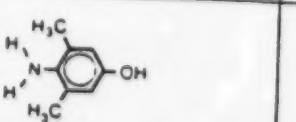
Aucun des échantillons non arrosés et des échantillons témoins ne contenait de méxacarbate et rien ne montrait que les matières extraites en même temps faussaient l'identification et la quantification du produit chimique.

Études chromatographiques en couche mince

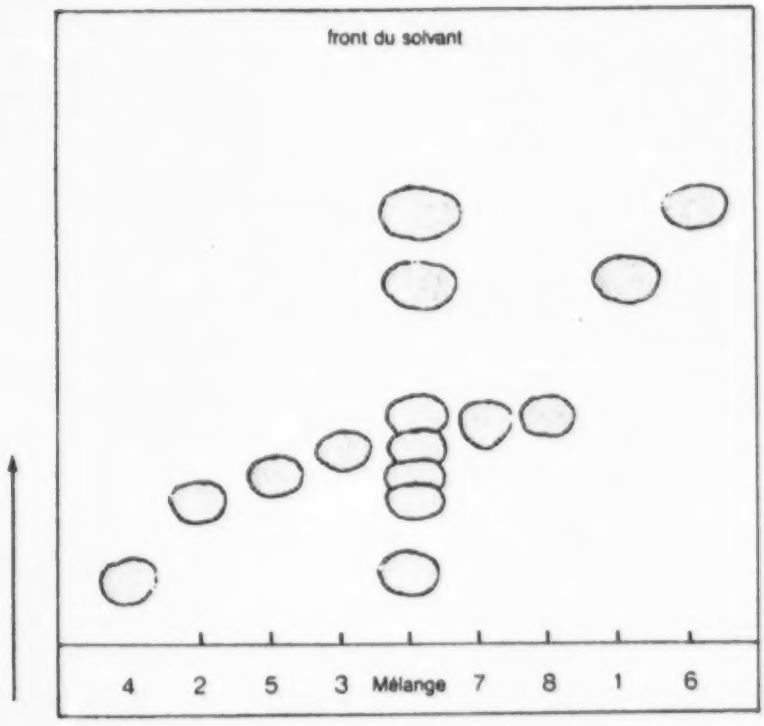
Le méxacarbate et certains de ses métabolites courants (tableau 4) contenus dans les extraits ont également été étudiés par la chromatographie en couche mince (CCM) à l'aide de la méthode décrite par Sundaram et coll. (1980). Pour l'étude CCM, des plaques de gel de silice prêtes à l'emploi à haute performance, contenant un indicateur de fluorescence de 250 nm (Baker HP-7011/4, 10 sur 10 cm, épaisseur de 200 µm) ont été utilisées. Les extraits concentrés ont subi une légère évaporation sous vide jusqu'à l'assèchement et 20 µL de parties aliquotes de solutions des résidus contenant de l'éthanol ont été mises en évidence sur les plaques sous forme de taches.

Les purs échantillons authentiques (tableau 4) ont servi d'étalons. Les valeurs du R_f et les chromatogrammes de la CCM obtenus pour les étalons à l'aide du solvant, éther: hexane: éthanol – 70:20:3 (v/v%), sont présentés respectivement au tableau 5 et à la figure 2.

Tableau 4. Méxacarbate et certains de ses métabolites courants

N°	Structure chimique	Nom utilisé par l'UICPA	Abr.
1		4-Diméthylamino-3,5-xylyl N-méthylcarbamate	M
2		4-Méthylformamido-3,5-xylyl N-méthylcarbamate	MFM
3		4-Méthylamino-3,5-xylyl N-méthylcarbamate	MAM
4		4-Formamido-3,5-xylyl N-méthylcarbamate	FAM
5		4-Amino-3,5-xylyl N-méthylcarbamate	AM
6		4-Diméthylamino-3,5-xylénol	DMAX
7		4-Méthylamino-3,5-xylénol	MAX
8		4-Amino-3,5-xylénol	AX

Tous les solvants utilisés au cours de l'étude pouvaient être des pesticides. Du sulfate de sodium granulaire anhydre a été chauffé à 260°C pendant la nuit avant l'utilisation. Les étalons analytiques du méxacarbate (supérieurs à 99,5 %) et certains de ces métabolites énumérés au tableau 4 ont été fournis par Union Carbide Agricultural Products Company Inc. Les sources de contamination en laboratoire ont été surveillées par des vérifications périodiques à blanc à l'aide de réactif. La contamination des appareils, de la verrerie, etc., s'est révélée négligeable au cours de l'étude.



Système du solvant – éther de diéthyl : hexane:EtOH

77 : 20 : 3

Figure 2. CCM du méxacarbate et de ses 7 métabolites.

Tableau 5

Nº	Abr.	Valeur du R_f
6	DMAX	0,78
1	M	0,65
8	AX	0,40
7	MAX	0,39
3	MAM	0,36
5	AM	0,31
2	MFM	0,26
4	FAM	0,12

Dépôts du mélange de pulvérisation et spectre des gouttelettes en fonction de leur dimension

Le tableau 6 présente les profils des dépôts du mélange de pulvérisation et de la dimension des gouttelettes observés pendant les deux épandages de la formulation de méxacarbate sur 36 appareils collecteurs composés de cartes Kromekote et de plaques de verre, placées au niveau du sol. Les moyennes des niveaux de dépôts et des densités des gouttelettes ont varié de façon considérable d'une pulvérisation à l'autre. En règle générale, la première pulvérisation a donné en moyenne une densité de gouttelettes plutôt éparse (1,7 gouttes/cm², variation de 1,1 à 2,3 gouttes/cm²) par rapport à la deuxième pulvérisation (5,2 gouttelettes/cm², variation 0,22 à 8,1 gouttelettes/cm²). Sauf pour la valeur faible simple de 0,22 gouttelettes/cm² observée à la station SS 3, les valeurs de la densité des gouttelettes observées au cours de la deuxième pulvérisation étaient d'environ trois fois supérieures à celles de la première pulvérisation. Des tendances semblables ont également été observées dans les niveaux de dépôts au sol et le pourcentage de I.A. déposé. Les données du tableau 6 montrent que les variances observées de la densité des gouttelettes avaient une relation directe avec les niveaux de dépôts au sol.

Tableau 6. Données sur les dépôts à la suite de l'arrosage par aéronef d'une émulsion de méxacarbate à une dose de 70 g I.A./ha au-dessus d'un milieu forestier aquatique au Nouveau-Brunswick en 1985

	Arrosage et site d'échantillonnage											
	Premier arrosage						Deuxième arrisage					
Paramètres	Sol de la forêt claire[a]	SS 1	SS 2	SS 3	Étang	Moyenne	Sol de la forêt claire[a]	SS 1	SS 2	SS 3	Étang	Moyenne
Densité des gouttelettes (gouttelettes/cm²)	1,8	2,3	1,8	1,1	1,5	1,7	6,8	4,7	8,1	0,22	6,2	5,2
Amplitude des gouttelettes (µm)	5-90	5-80	5-90	5-105	5-55	5-84	5-90	5-70	5-60	5-50	5-110	5-76
NMD (µm)	16	21	22	21	19	20	18	17	19	22	20	19
VMD (µm)	32	34	41	60	29	39	36	32	31	31	33	33
Dépôts au sol (g I.A./ha)[b]	0,85	0,91	0,70	0,56	0,64	0,73	2,4	2,2	2,9	0,34	2,1	2,0
Pourcentage de I.A. déposé	1,2	1,3	1,0	0,80	0,91	1,0	3,4	3,1	4,1	0,49	3,0	2,8

[a]Près de la zone de l'étang.
[b]Déterminé par CLG d'après les éluats des plaques de verre.

La quantité de dépôts observée sur les plaques de verre au cours de la première pulvérisation variait de 0,56 g I.A./ha à 0,91 g I.A./ha (x = 0,73 g I.A./ha) tandis que dans la deuxième pulvérisation, les valeurs correspondantes étaient de 0,34 g I.A./ha à 2,9 g I.A./ha (x = 2,0 g I.A./ha). Des variations similaires ont également été observées dans le pourcentage de I.A. déposé sur le sol de la forêt. En règle générale, le pourcentage de I.A. déposé était plutôt faible. Au cours de la première pulvérisation, la valeur obtenue était de 1 % et au cours de la deuxième, elle était de 2,8 %, soit presque trois fois plus grande. Selon les prévisions, un très faible niveau de dépôts (0,34 g I.A./ha) a été observé au site SS 3 au cours de la deuxième pulvérisation, correspondant à sa faible densité de gouttelettes (0,22), ce qui confirme la relation directe qui existe entre les deux paramètres. Le site d'échantillonnage du cours d'eau SS 3 (figure 1) se trouvait juste à l'extérieur de l'aire de pulvérisation et il est plus que vraisemblable que le pilote chargé du travail s'est écarté du couloir au cours de la deuxième pulvérisation.

La variance de dépôts observée entre les pulvérisations en forêt n'est pas rare. Au cours de la pulvérisation d'émulsion de méxacarbate en 1984, Sundaram et Nott (1985) ont observé des variations importantes similaires (0,31 g I.A./ha au cours de la première pulvérisation et 1,70 g I.A./ha au cours de la deuxième pulvérisation). D'importantes variations avaient également été observées dans la densité des gouttelettes (1,4 et 5,3 gouttelettes/cm²). Ces variations sont attribuables habi-

tuellement aux conditions micrométéorologiques (température, turbulence atmosphérique, vent, humidité relative, etc.) qui existaient au moment de la pulvérisation (Yates et Akesson, 1973; Cramer et Boyle, 1976). Il serait impossible de faire voler l'aéronef utilisé pour la pulvérisation à une altitude, une vitesse et un angle de vol exacts au cours de chaque arrosage à cause des vitesses et des directions différentes des vents et des modifications topographiques (Hogan, 1951). Même si les deux pulvérisations ont été effectuées dans des conditions météorologiques semblables (tableau 2), il est vraisemblable que les différences de vitesse du vent (2,7 par rapport à 4,8 km/h) et de direction du vent (0 par rapport à S-SO) et d'humidité relative (90°% par rapport à 80 %) peuvent avoir entraîné des différences dans les dépôts de méxacarbate sur le sol de la forêt entre les deux pulvérisations.

En règle générale, les niveaux des dépôts étaient très faibles au cours des deux pulvérisations (x = 0,73 g I.A./ha pour la première pulvérisation et 2,0 g I.A./ha pour la deuxième), ce qui a pu être attribuable à la volatilité élevée de la formulation aqueuse (Dennison et Wedding, 1984). La formulation utilisée au cours de la présente étude a produit des gouttelettes de la dimension de particules en aérosol (inférieure à 50 µm) [le NMD observé au cours de la présente étude est de 19-20 µm] qui, en fin de chute, avaient une très faible vitesse et un piètre impact sur les collecteurs (Matthews, 1979). Les valeurs moyennes observées de l'amplitude de la dimension des gouttelettes, NMD et VMD, pour les première et deuxième pulvérisations, étaient respectivement de 5-84 et 5-76 µm, 20 et 19 µm et 39 et 33 µm. Comme les variations de la dimension des gouttelettes d'une pulvérisation à l'autre sont faibles, le spectre des gouttelettes serait à peu près le même. Selon Matthews (1979), la période d'extinction d'une gouttelette aqueuse de 100 µm en présence d'air stable à partir du point de pulvérisation était de 57 s et sa distance jusqu'au point de chute n'était que de 8,5 m. Ainsi, les faibles dépôts observés sur les plaques de verre sont attribuables à l'évaporation rapide des gouttelettes pulvérisées. Les densités moyennes des gouttelettes observées sur les cartes Kromekote et les niveaux moyens de dépôts sur les plaques de verre ont montré une bonne corrélation (r = 0,984).

Concentration de méxacarbate dans les eaux du cours d'eau et de l'étang

Le tableau 7 présente les concentrations (ppb) du méxacarbate qui se trouve dans la couche supérieure de 1 cm d'eau prélevée à différentes périodes aux trois sites d'échantillonnage du cours d'eau et de l'étang, après la double pulvérisation. Les données montrent que la première pulvérisation a donné des concentrations initiales inférieures du produit chimique dans l'eau (sites du cours d'eau : variation 0,15 à 0,23 ppb; étang 1,4 ppb) à la deuxième application (sites du cours d'eau : variation 0,42 à 0,73 ppb; étang 18,74 ppb). Ces résultats concordent avec la faible densité des gouttelettes et les niveaux de dépôts observés sur les appareils collecteurs de tous les sites d'échantillonnage au cours de la première pulvérisation.

Tableau 7. Concentration de méxacarbate (ppb) dans les eaux du cours d'eau et de l'étang après un arrosage expérimental par aéronef à une dose de 70 g I.A./ha au-dessus d'une région forestière du Nouveau-Brunswick en 1985

Période après l'arrosage	Arrosage et site d'échantillonnage							
	Premier arrosage				Deuxième arrosage			
	SS 1	SS 2	SS 3	Étang	SS 1	SS 2	SS 3	Étang
Avant l'arrosage	N.D.[a]	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1 h	0,17	0,15	0,23	1,40	0,73	0,55	0,42	18,74
3 h	0,04	0,05	0,03	0,35	0,11	0,10	0,14	2,98
6 h	N.D.	N.D.	N.D.	0,18	0,03	T	0,03	0,75
12 h	N.D.	N.D.	N.D.	T[b]	N.D.	N.D.	N.D.	0,21
1 d	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,12
2 d	N.A.[c]	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	N.A.	N.A.	0,03
3 d	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	T
4 d	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.

[a]N.D. = Non décelable, limite de détection = 0,01 ppb.
[b]T = Traces, 0,01 à 0,2 ppb.
[c]N.A. = Non analysé.

La concentration maximale de 0,73 ppb a été observée à la station SS 1 dans le cours d'eau, une heure après la pulvérisation. Même si la station SS 3 n'a pas été arrosée directement et présentait la densité de gouttelettes la plus faible (0.22 gouttelettes/cm²), le niveau de résidus après une heure était plutôt élevé (0,42 ppb). Cela pourrait être attribuable à la mobilité de la couche en surface de méxacarbate en aval des sites SS 1 et SS 2, au cours de l'intervalle d'échantillonnage d'une heure, accroissant ainsi la concentration. À cause du débit élevé observé au site SS 3 (tableau 1), un bon mélange du produit chimique a pu se produire au cours de son écoulement depuis la partie en amont.

Les concentrations de méxacarbate observées dans les eaux du ruisseau après les deux pulvérisations étaient généralement très faibles et le méxacarbate s'est dispersé rapidement en moins de 12 heures aux trois sites. La demi-vie estimative n'était que d'environ 1,8 h. Il est possible que la perte du produit chimique se soit produite par la dispersion et la dilution. Les autres processus comme la photolyse (Crosby et coll., 1965), la volatilisation, l'hydrolyse (Roberts et coll., 1978) et la sorption des matières particulaires peuvent avoir joué des rôles mineurs. Même si la solubilité du méxacarbate dans l'eau est faible, la dispersion rapide de son émulsion dans une masse d'eau est prévue, à cause de la présence de l'émulsifiant hydrophile Triton X-114. Nous pouvons également prévoir que la turbulence appréciable de l'eau, observée aux stations SS 1 et SS 3, augmentera les processus d'atténuation et de mélange. L'eau à la station SS 2 avait un écoulement plutôt lent, mais était profonde; par conséquent, à cause du mélange rapide de la couche de surface avec celle sous la surface, il n'y avait pas de différence remarquable dans les concentrations de résidus entre les trois sites.

Dans les eaux de l'étang, les concentrations de pointe de méxacarbate, observées 1 heure après la première et la deuxième pulvérisations, étaient respectivement de 1,40 et 18,74 ppb. Les densités moyennes des gouttelettes, observées sur les cartes Kromekote, et les niveaux moyens de dépôts, mesurés sur les plaques de verre situées près de l'étang, correspondaient aux données obtenues sur les résidus. Dans les deux cas, les concentrations ont diminué rapidement. Au cours de la première pulvérisation, les concentrations de résidus ont disparu en moins de 1 jour tandis que pour la deuxième, des quantités décelables sont demeurées jusqu'à 3 jours, à cause d'une concentration initiale plus élevée (18,74 ppb). Selon le profil concentration-temps, la demi-vie approximative du méxacarbate dans l'eau de l'étang était de 2,0 heures.

Des expériences réalisées à ce laboratoire et ailleurs (Hosler, Jr., 1974; Matthews et Faust, 1977; Roberts et coll., 1978) ont indiqué que le méxacarbate se dégrade dans l'eau. La photodécomposition du produit (Crosby et coll., 1965; Silk et Unger, 1973) dans l'eau de l'étang ne s'est probablement pas faite à cause de la piètre transmission de la lumière attribuable à sa nature trouble. On sait que les organismes microbiens *Pseudomonas* sp. et *Trichoderma viride*, qui vivent dans les sols des forêts, dégradent facilement le méxacarbate (Benezet et Matsumura, 1974). Le produit chimique a également été adsorbé par des particules en suspension dans l'eau (Matthews et Faust, 1981). À la lumière de ces résultats, nous osons croire que la dispersion du produit chimique dans les eaux de l'étang a principalement été attribuable aux actions microbiennes et chimiques et à la sorption par les matières particulaires. La volatilisation et la dilution ont pu jouer des rôles mineurs.

Sédiments du cours d'eau et de l'étang

L'analyse des échantillons de sédiments prélevés aux quatre sites d'échantillonnage après les deux pulvérisations n'a révélé aucun résidu de méxacarbate à la limite de détection de 0,01 µg/g de sédiments humides. L'absence apparente de méxacarbate dans les échantillons de sédiments est probablement attribuable aux concentrations de surface initiales extrêmement faibles, observées dans les eaux du cours d'eau et de l'étang, qui atteignaient respectivement 0,0127 et 0,0137 µg/cm² (moyenne des deux pulvérisations). Dans l'eau du cours d'eau, le niveau résiduaire a été emporté rapidement par la dilution et d'autres processus physicochimiques puisque les résidus s'écoulaient en aval avant d'atteindre la matrice des sédiments. En outre, pour atteindre la couche de sédiments dans le fond de l'étang, le produit chimique devait être divisé dans une colonne d'eau de 0,5 m. Pendant cet intervalle, nous pouvons normalement prévoir que les faibles concentrations de I.A. en présence ont dû se diluer et se dégrader complètement.

Résidus de méxacarbate chez les plantes aquatiques

Parmi les plantes échantillonnées dans le cours d'eau et l'étang, seuls le typha à feuilles larges (*Typha latifolia*), la glycérie boréale (*Glyceria borealis*) et les mousses de tourbière (*Sphagnum* sp.) contenaient des concentrations décelables (0,01 µg/g-poids humide) de méxacarbate (tableau 8). Les autres, comme le cresson officinal (*Nasturtium officinalis*), la renoncule aquatique (*Ranunculus aquatilis*), l'algue verte (*Draparnaldia* sp.) et la mousse (*Fontinalis* sp.) n'ont pas absorbé le produit chimique probablement à cause du peu d'interaction entre le substrat et le produit ou à cause de la nature non assimilable de ce dernier.

Au cours de l'échantillonnage des plantes dans le cours d'eau et l'étang, la mousse de tourbière (*Sphagnum* sp.) est la seule plante qui se trouvait dans les deux endroits. L'absorption du produit chimique par la mousse de tourbière de l'étang, qui a atteint une concentration initiale maximale de 81 ppb, s'est produite seulement au cours de la deuxième pulvérisation, mais le résidu est disparu en moins de 6 heures (tableau 8). Les échantillons du cours d'eau n'ont pas accumulé le produit chimique.

Tableau 8. Concentrations de méxacarbate (ppb-poids humide) dans certaines plantes aquatiques prélevées dans les cours d'eau et les plantes après un arrosage par aéronef à une dose de 70 g I.A./ha au-dessus d'une région forestière du Nouveau-Brunswick en 1985

	Premier arrosage						Deuxième arrosage					
	Typha à feuilles larges[a] (étang)		Glycérie boréale[b] (étang)		Mousses de tourbière[c]		Typha à feuilles larges (étang)		Glycérie boréale (étang)		Mousses de tourbière	
Période après l'arrosage	Partie supérieure	Partie inférieure	Partie supérieure	Partie inférieure	Étang	Cours d'eau (SS 2)	Partie supérieure	Partie inférieure	Partie supérieure	Partie inférieure	Étang	Cours d'eau (SS 2)
Avant l'arrosage	N.D.[d]	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1 h	543	N.D.	384	16	T[e]	N.D.	720	N.D.	482	29	81	N.D.
3 h	139	N.D.	316	N.D.	T	N.D.	489	N.D.	416	20	21	N.D.
6 h	92	N.D.	220	N.D.	N.D.	N.D.	326	N.D.	328	12	N.D.	N.D.
12 h	62	N.D.	111	N.D.	N.D.	N.D.	205	N.D.	198	T	N.D.	N.D.
1 d	34	N.D.	61	N.D.	N.D.	N.D.	94	N.D.	117	N.D.	N.D.	N.D.
2 d	20	N.D.	29	N.D.	N.D.	N.D.	46	N.A.	47	N.D.	N.D.	N.D.
3 d	N.D.	N.A.[f]	18	N.A.	N.A.	N.A.	25	N.A.	22	N.A.	N.A.	N.A.
4 d	N.D.	N.A.	N.D.	N.A.	N.A.	N.A.	N.D.	N.A.	T	N.A.	N.A.	N.A.

[a]Typha à feuilles larges (*Typha latifolia*).
[b]Glycérie boréale (*Glyceria borealis*).
[c]Mousses de tourbière (*Sphagnum* sp.)
[d]N.D. = Non décelable; limite de détection = 5,0 ppb (poids humide).
[e]T. = Traces, 5,0 – 9,9 ppb (poids humide).
[f]N.A. = Non analysé.

La partie supérieure des typhas échantillonnés au cours du programme de pulvérisation ne contenait que des feuilles larges. Il n'y avait ni épis en fleur ni pollen. À cause de sa position, de sa géométrie et de son exposition, la partie supérieure émergée agissait comme un bon réceptacle pour le dépôt direct des gouttelettes pulvérisées. La concentration de pointe initiale de 1 heure était de 543 ppb pour la première pulvérisation et de 720 ppb pour la deuxième. La partie submergée de la plante n'a révélé aucune accumulation de résidus. Dans les deux cas, les concentrations ont diminué rapidement sous la limite de détection (0,01 ppm poids humide) en moins de 3 jours pour la première pulvérisation et en moins de 4 jours pour la deuxième.

La perte rapide peut être attribuable à la volatilisation à partir de la surface exposée des feuilles comme Sundaram et Nott (1985) l'ont signalé pour les tissus de conifères, ou à la dégradation biochimique et photolytique. La demi-vie moyenne du produit chimique dans les typhas selon les profils concentration-temps était d'environ 3,9 h.

L'autre plante aquatique échantillonnée dans l'étang comme espèce indicatrice de l'absorption du méxacarbate a été la glycérie boréale. Dressées sur leurs tiges couvertes de feuilles semblables à des rubans, les plantes rassemblées en groupes dépassaient à peine la surface de l'eau pour former des prairies denses. Les données du tableau 8 montrent que les prairies couvertes de feuilles flottantes constituaient de bons récepteurs des gouttelettes pulvérisées. Les concentrations de pointe observées dans le substrat étaient, au poids humide, de 384 ppb pour la première pulvérisation et de 482 ppb dans le cas de la seconde. Les résidus ont diminué graduellement par rapport à ceux des typhas et ont été réduits à des concentrations traces (inférieures à 10 ppb), le quatrième jour d'échantillonnage. La demi-vie observée pour la concentration-temps était de 8,5 h, ce qui est deux fois plus long que pour les typhas (3,9 h). Même si les périodes sont très brèves, ces résultats indiquent que le produit chimique a tendance à persister davantage chez la glycérie boréale que chez les autres plantes étudiées, ce qui montre que cette plante aquatique pourrait servir de micro-collecteur de l'insecticide. Les spécimens de plantes prélevés sous la surface contenaient des concentrations décelables 1 heure après la première pulvérisation et des quantités mesurables jusqu'à 6 heures après la deuxième pulvérisation pour une demi-vie estimative de 3,4 h. Les résultats indiquent que le méxacarbate a tendance à se séparer de l'eau de l'étang pour se rendre jusqu'au substrat de la plante et s'accumuler en elle. Un tel phénomène a été signalé récemment par Eidt et coll. (1984) dans le cas du fénitrothion.

Résidus de méxacarbate chez les animaux aquatiques

Les animaux aquatiques échantillonnés dans le cours d'eau étaient des espèces de poissons indigènes comme le saumon atlantique (*Salmo salar*) [sauvage] et l'omble de fontaine (*Salvelinus fontinalis*) [sauvage et encagé] et des nymphes d'éphémères (*Emphemerella* sp.). Des têtards sauvages et encagés (*Rana clamitans melanota*) ont été prélevés dans l'étang. Lors de l'analyse, il a été surprenant de découvrir qu'aucun de ces échantillons ne contenait de concentrations décelables de méxacarbate (supérieures à 10 ppb, poids frais). Cela peut être attribuable à la nature des substrats où le produit chimique a été peu absorbé ou à l'incapacité du produit chimique dans le milieu environnant de se séparer suffisamment dans les matrices d'échantillon.

Évolution métabolique du méxacarbate dans les substrats aquatiques

Des études CCM rigoureuses ont été effectuées à l'aide de concentrés de nettoyage à l'éthanol sur les échantillons suivants :

Eau de l'étang : échantillons prélevés 1 heure et 3 heures après la deuxième pulvérisation.

Typhas (partie supérieure) : échantillons prélevés 1 heure et 3 heures après les deux pulvérisations.

Glycérie boréale (partie supérieure) : échantillons prélevés 1 heure et 3 heures après les deux pulvérisations

Mousse (étang) : échantillons prélevés 1 heure après la deuxième pulvérisation.

Les autres échantillons qui ne contenaient pas de matière active ont également été testés sporadiquement, mais aucun résultat positif n'a été obtenu. Les identités du méxacarbate (M), ses 4-méthylamino (MAM) et 4-amino (AM) [leur présence était inconstante] analogues et le produit hydrolytique 4-diméthylaminoxylénol (DMAX) ont été confirmés dans les échantillons d'eau de l'étang et les spécimens de typhas, de glycérie boréale et de mousses de tourbière. La figure 3 présente les voies possibles de dégradation du méxacarbate dans ses substrats avec les valeurs correspondantes du R_f obtenues pour la matière voisine et ses produits de dégradation qui correspondent aux valeurs des composés authentiques (tableau 5). Des produits semblables de dégradation ont également été signalés par d'autres auteurs pour d'autres substrats (Abdel-Wahab et Casida, 1967; Meikle, 1973; Roberts et coll., 1978; Sundaram et coll., 1985a). À l'aide des données signalées ici, la disparition du méxacarbate dans les substrats aquatiques semble impliquer la N-déméthylation du groupe 4-diméthylamino ainsi que l'hydrolyse de la liaison ester carbamate.

Une séquence semblable de dégradations a été supposée par Meikle (1973), Roberts et coll. (1978) et Sundaram et coll. (1985a) pour d'autres substrats. La disparition rapide du produit chimique dans les sytèmes aquatiques pourrait être en partie expliquée par la dégradation simultanée se produisant par les voies hydrolytiques et de déméthylation comme le décrit la figure 3.

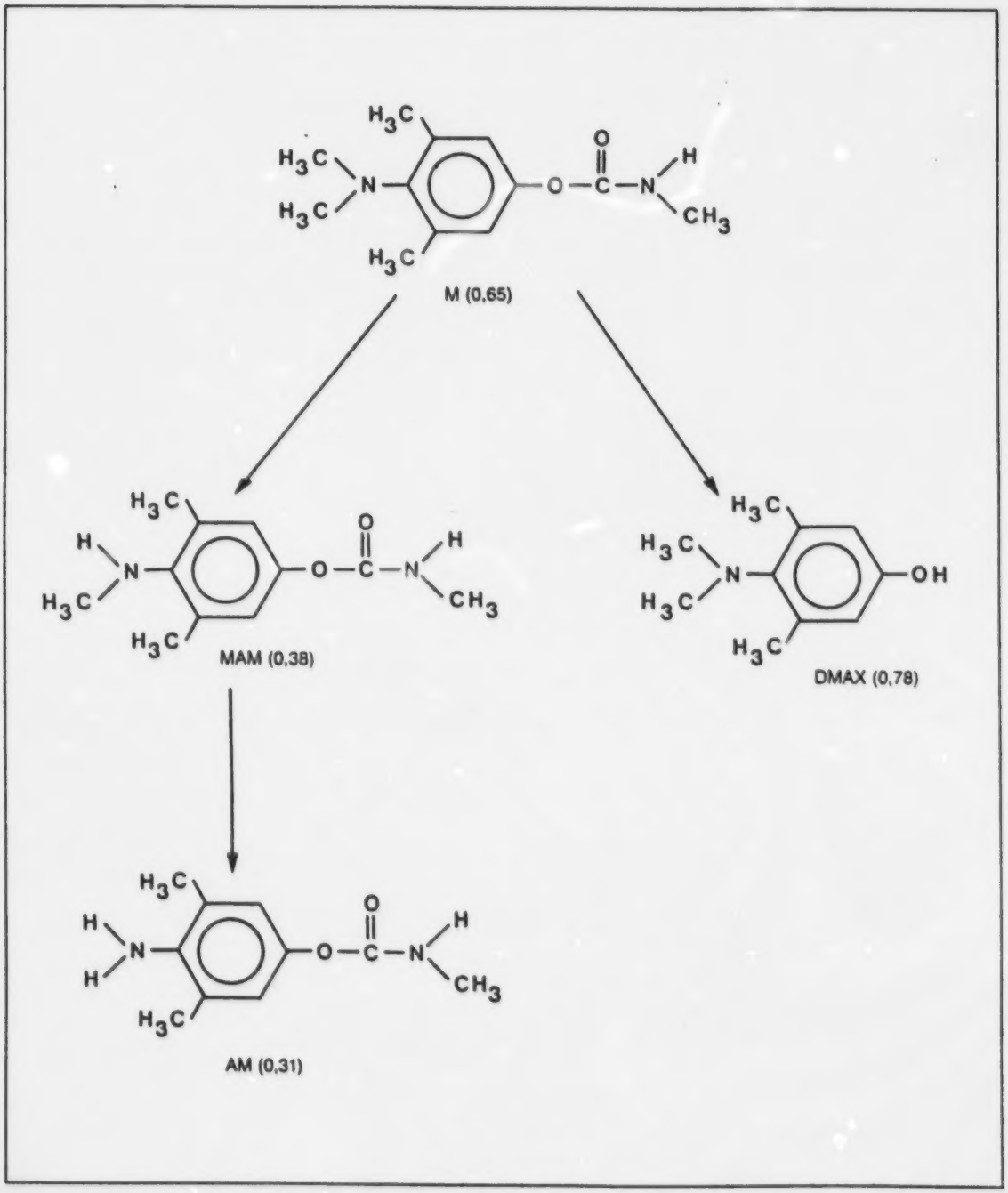


Figure 3. Voies possibles de dégradation du méxacarbate dans certains substrats aquatiques.

Conclusions

Les résultats de l'essai actuel d'arrosage ont montré que lorsqu'une formulation de méxacarbate à base d'eau était pulvérisée par un aéronef à voilure fixe, à deux reprises, chaque fois à une dose de 70 g I.A./ha au-dessus d'un écosystème aquatique dans une forêt de conifères, 2 % seulement du produit chimique pulvérisé atteignaient le sol de la forêt. La densité moyenne des gouttelettes, le NMD et le VMD atteignent respectivement 3,5 gouttelettes/cm^2, 20 et 36 µm. Les concentrations maximales du produit chimique, 1 heure après la pulvérisation, étaient de 0,73 ppb dans les eaux du cours d'eau et de 18,74 ppb dans les eaux de l'étang. Les concentrations de résidus dans les eaux du cours d'eau sont tombées très rapidement sous la limite de détection (0,01 ppb) en moins de 12 heures, mais elles sont demeurées jusqu'à 3 jours dans les eaux de l'étang. La perte rapide a sans doute été attribuable à la dilution et à l'adsorption. Divers processus physicochimiques et microbiens ont pu également jouer des rôles importants. Seules certaines plantes aquatiques comme les typhas, la glycérie boréale et les mousses de tourbière ont agi temporairement comme trappes du méxacarbate. La concentration maximale observée chez un typha était de 720 ppb pour une demi-vie de 3,9 h. Les sédiments et les divers animaux aquatiques incluant les poissons ne contenaient pas de concentrations quantifiables (supérieures à 10 ppb) de méxacarbate.

À notre époque, l'épandage sans restriction d'insecticides puissants destinés à réprimer les insectes ravageurs ne se fait pas sans des mesures strictes de précaution. À la lumière de l'étude actuelle effectuée sur le terrain, il est visible que le méxacarbate, à cause de sa toxicité élevée pour les ravageurs visés et de sa faible persistance dans l'environnement, ne pourrait présenter aucun danger important à l'écosystème forestier s'il est utilisé selon des protocoles sécuritaires et judicieux.

Ouvrages de référence

Abdel-Wahab, A.J.; Casida, J.E. 1967. Photo-oxidation of two 4-dimethylaminoaryl methylcarbamate insecticides (Zectran and Matacil) on bean foliage and of alkylaminophenyl methyl carbamates on silica gel chromatoplates. *J. Agric. Food Chem., 15* (3):479-487.

Benezet, B.T.; Matsumura, F. 1974. Factors influencing the metabolism of mexacarbate by microorganisms. *J. Agric. Food Chem., 22* (3):427-430.

Cramer, H.E.; Boyle, D.G. 1976. The micro-meteorology and physics of spray particle behavior, in Pesticide Spray Application, Behavior and Assessment, Workshop Proceedings. USDA For. Serv. Rep. PSW 16/1976:27-39.

Crosby, D.C.; Leitis, E.; Winterline, W.L. 1965. Photodecomposition of carbamate insecticides. *J. Agric. Food Chem., 13:* 204-208.

Dennison, R.S.; Wedding, J.B. 1984. Determination of Evaporation Rates of Pesticide Droplets, USDA For. Serv. Rep. 3400-For. Pest Manage., 8434 2801, pp. 173.

Dimond, J.B.; Malcolm, S.E.; Vanderwerker, G.K. 1976. Zectran and aquatic insects: comparison with other insecticides. *Environ. Entomol., 1:* 459-464.

Eidt, D.C.; Sosiak, A.J.; Mallet, V.N. 1984. Partitioning and short-term persistence of fenitrothion in New Brunswick (Canada) headwater streams. *Arch. Environ. Contam. Toxicol., 13:* 43-52.

Fairchild, E.J. 1977. Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, Vol. II, U.S. Dept. Health, Education and Welfare, Nat. Inst. Occupational Safety and Health, Cincinnati, Ohio.

Haugen, G. 1972. Effects of Zectran on aquatic insect life of four trout streams in the Lolo National Forest, Montana. USDA For. Serv. Rep. No. 637, pp. 16.

Hogan, T.W. 1951. The ground recovery and drop spectra of sprays dispersed from two types of aircraft. *Aust. J. Agric. Res., 2* (3): 302-321.

Hosler, C.F. Jr. 1974. Degradation of Zectran in alkaline water. *Bull. Environ. Contam. Toxicol., 12:* 599-605.

Martin, H.; Worthing, C.R. 1974. Pesticide Manual, 4th ed., British Crop Protection Council, Croydon, England.

Matthews, E.W.; Faust; S.D. 1977. The hydrolysis of Zectran in buffered and natural waters. *J. Environ. Sci. Health B, 12* (2):129-146.

Matthews, E.W.; Faust, S.D. 1981. The sorption of Zectran on bottom sediments and peat moss. *J. Environ. Sci. Health B, 16* (3):325-336.

Matthews, G.A. 1979. Pesticide Application Methods, Longman, London, 336 pp.

Meikle, R.W. 1973. Metabolism of 4-dimethylamino-3,5-xylyl methylcarbamate (mexacarbate, active ingredient of Zectran insecticide): A unified picture. *Bull. Environ. Contam. Toxicol., 10:* 29-36.

Prebble, M.L., ed. 1975. Aerial Control of Forest Insects in Canada, Environ. Canada, Can. For. Serv. Ottawa, Ont. 330 p.

Randall, A.P. 1980. A simple device for collecting aerial spray deposits from calibration trials and spray operations. *Environ. Canada, Can. For. Serv. Bi-mon. Res. Notes, 3b* (5):23.

Rayner, A.C.; Haliburton, W. 1955. Rotary device for producing a stream of uniform drops. *Rev. Scientific Instrum., 26* (12):1124-1127.

Roberts, R.B.; Look, M.; Haddon, W.F.; Dickerson, T.C. 1978. A new degradation product of the insecticide mexacarbate found in fresh water. *J. Agric. Food Chem., 26* (1):55-59.

Schmitt, D.M.; Grimble, D.G.; Searcy, J.L. 1984. Managing the Spruce Budworm in Eastern North America, CANUSA, USDA For. Serv. Agric. Handbook 620, 192 p.

Silk, P.J.; Unger, I. 1973. The photochemistry of carbamates I: the photodecomposition of Zectran. *Int. J. Environ. Anal. Chem., 2:* 213-220.

Spencer, E.Y. 1973. Guide to Chemicals Used in Crop Protection, Agric. Canada, London, Ontario.

Sundaram, K.M.S.; Feng, C.; Boyonoski, N.W.; Manniste-Squire, V. 1985a. Leaching, degradation and fate of ^{14}C-mexacarbate in columns packed with forest soils. Can. For. Serv., For. Pest Manage. Inst. Inf. Rep. FPM-X-71, pp. 34.

Sundaram, K.M.S.; Nott, R. 1985. Mexacarbate residues in selected components of a conifer forest following aerial applications of oil-based and aqueous spray formulations. *J. Environ. Sci. Health, B20(4):* 425-444.

Sundaram, A.; Sundaram, K.M.S.; Cadogan, B.L.; Nott, R.; Leung, J.W. 1985b. An evaluation of physical properties, droplet spectra, ground deposits and soil residues of aerially applied aminocarb and fenitrothion emulsions in conifer forests in New Brunswick. *J. Environ. Sci. Health, B20 (6):* 665-688.

Sundaram, K.M.S.; Szeto, S.Y.; Hindle, R. 1980. Detection of aminocarb and its major metabolites by thin-layer chromatography. *J. Chromatograph, 194:* 100-103.

USDA. 1971. Zectran for control of western spruce budworm — a fact sheet. USDA For. Serv., Northern Region Rep. I-5241. A12 (46, B-1), pp. 6.

Wiswesser, W.J. 1976. Pesticide Index, Entomol Soc. America, College Park, Maryland. pp. 328.

Yates, W.E.; Akesson, N.B. 1973. Reducing pesticide chemical drift. Pp. 275-341 *in* W. van Valkenburg, ed. Pesticide Formulations Marcel Dekker, New York.